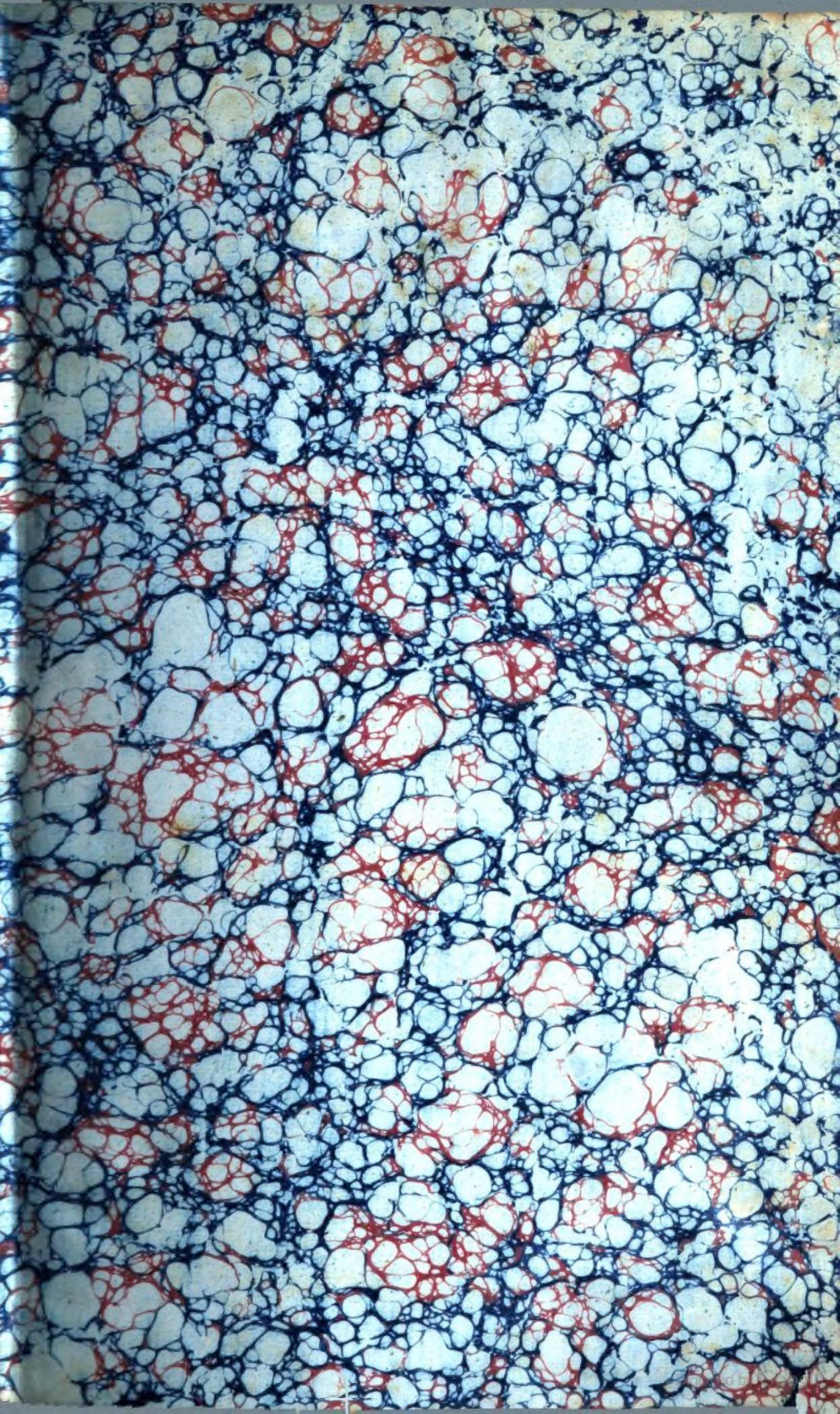
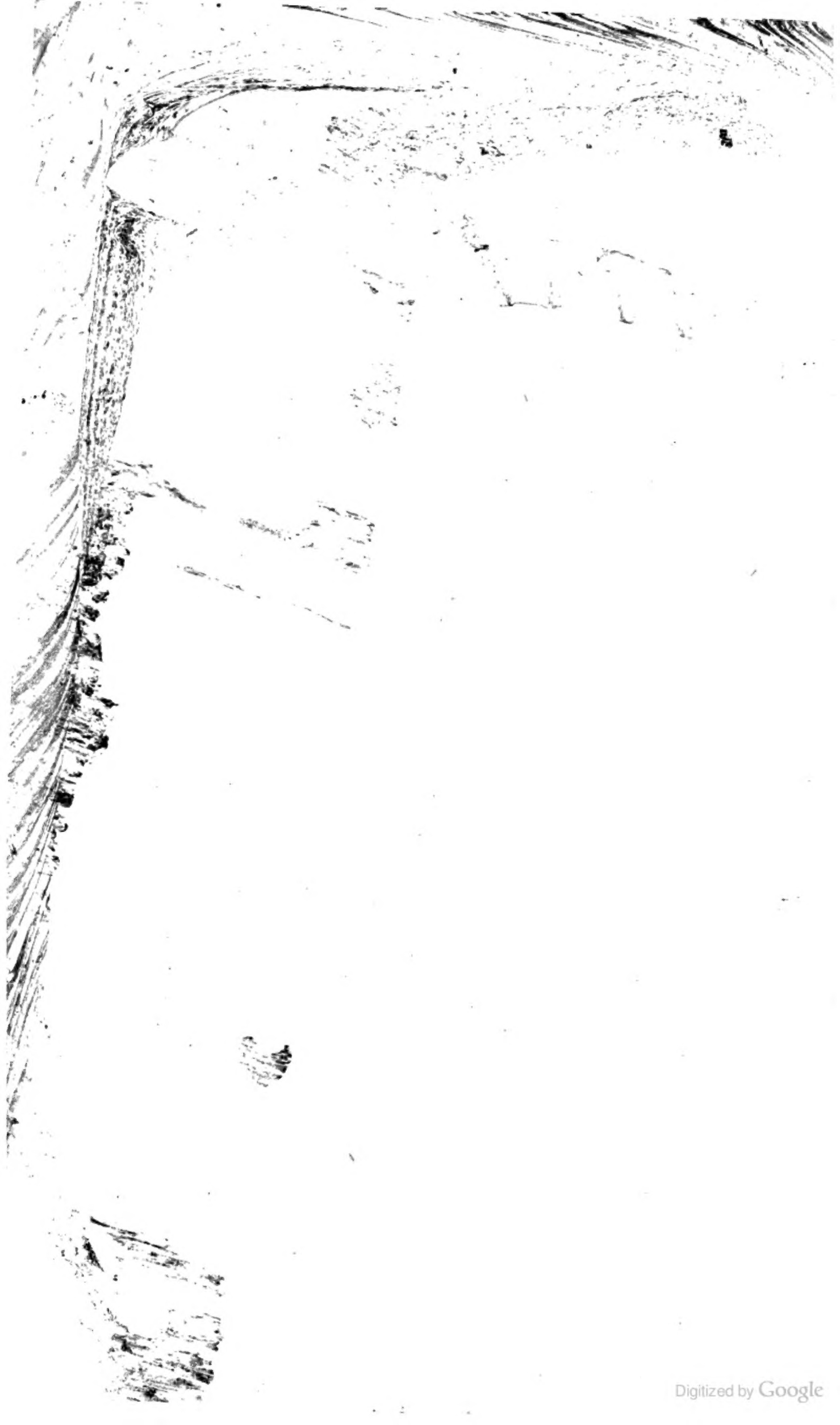
BIBLIOTHEK
,518-B

Digitized by Google

J. 8; 318





Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

ANNALEN

DER

PHARMACIE.

Vereinigte Zeitschrift

des *Archivs des Apotheker-Vereins im nördlichen Teutschland.* *Band XLVIII.*

und

des *Magazins für Pharmacie und Experimentalkritik.* *Band XLV.*

Von

Rudolph Brandes, Philipp Lorenz Geiger
und
Justus Liebig.

(Mit 2 Steintafeln.)

Heidelberg.

Universitäts-Buchhandlung von C. F. Winter.

1834.

Digitized by Google

ANNALEN

DER

PHARMACIE

VON

Ph. Lorenz Geiger u. Justus Liebig.

Band IX.

(Mit 2 Steintafeln.)

Heidelberg.

Universitäts-Buchhandlung von C. F. Winter.

1834.

104.518-B
9-10

Digitized by Google

Digitized by Google

Inhaltsanzeige des IX. Bandes.

Erstes Heft.

Erste Abtheilung.

Chemie und pharmaceutische Chemie insbesondere.

Seite

Ueber die Constitution des Aethers und seiner Verbindungen. Von J. Liebig. 1

Ueber das Benzol und die Säuren der Oel- und Talgarten. Von Mitscherlich. 39

Nachtrag der Redaktion. 48

Ueber den künstlichen Kampher des Terpentinöls und des Citronenöls. Von J. Dumas. 56

Organisch-chemische Untersuchungen. Von Demselben. . 65

Ueber den Farbstoff der Rhabarberwurzel. Von R. Brandes. 85

Ueber den Rhabarberstoff (Rhabarbergelb). V. Ph. L. Geiger. 91

Chemische Untersuchungen einiger quaternärer Substanzen organischen Ursprungs. Von J. P. Couërbe. 96

Bemerkungen über Darstellung einiger narkotischer Alkaloide. Von R. Brandes. 122

Note über die Bildung des Oxamids bei Zersetzung des Oxaläthers durch Ammoniak. Von J. Liebig. 129

Zweite Abtheilung.

Therapie und Arzneiformeln.

Cyanquecksilber gegen Syphilis. 133

Aeufsere Anwendung des Crotonöls. 134

Cortex radicis Sambuci interior, ein kräftiges Diureticum. . . —

Dritte Abtheilung.

Literatur und Kritik.

Nees ab Esenbeck, genera plantarum florae germanicae. . 136

Digitized by Google

Seite

Siebente Preisaufgabe der Hagen-Buchholz'schen Stiftung, für das Jahr 1834. 137

Wackenroder, Nachricht über das pharmaceutische Institut zu Jena. 138

Anmerkung der Redaktion. 143

Zweites Heft.

Erste Abtheilung.

Physik, Chemie und pharmaceutische Chemie insbesondere.

Seite

Was ist Kreispolarisation? (Hierzu Tafel I.) 145

Ueber die Gewinnung von Iridium und Osmium aus dem Platinrückstand. Von Wöhler. 149

Einige Beobachtungen über den Phosphor. Von Dr. John Davy. 156

Ueber die Unterscheidung des phosphorsauren Kalks von phosphorsaurer Magnesia. Von G. O. Rees. 160

Analyse der schwefelsauren Alaunerde von dem Vulkan von Pasto. Von M. Boussingault. 162

Chemische Untersuchung einer mineralischen Substanz, welche sich aus der heifsen Mineralquelle zu Coconnco bei Popayan absetzt. Von M. Boussingault. 163

Ueber das Zinkoxyd. 165

Ueber Bereitung des Calomels auf nassem Wege. Von Dr. Th. W. Ch. Martius. 197

Ueber Jodäther. Von James E. W. Johnston. 206

Ueber die Fabrikation des Runkelrübenzuckers. Von F. Kuhlmann. 213

Zweite Abtheilung.

Naturgeschichte und Pharmakognosie.

Ueber das sogenannte Torgummi. Von Fr. Bassermann. . 217

Ueber einige Gummiarten. Von Guibourt. 221

Noch ein Wort über Blutegel und die Bildung ihrer (Eier) Cocons. Von H. B. Drees. (Hierzu Tafel II.) 229

Ueber die Respirationsorgane des Blutegels (Hirudo officinalis) und ihre Verbindung mit dem Circulationssystem. Von G. Newport. 237

Digitized by Google

Dritte Abtheilung.

Therapie, Arzneiformeln und Toxikologie.

Seite

Ueber die ökonomische und medicinische Anwendung des chromsauren Kalis und der Chromoxyde. Von Jacobson. . 239

Chlorschwefel gegen Psoriasis und Lepra vulgaris. Von W. Mofs. 240

Ueber die medicinische Anwendung des salpetersauren Silbers. Von Dr. G. C. Lombard. 241

Anwendung des Safts der Hollunderwurzel gegen Wassersucht. Von Dr. Hospital. 244

Pomade um das Ausfallen der Haare zu verhindern. Von Aubergier, Sohn. 245

Ueber die Zubereitung des Himbeeren- und Johannisbeerensyrups. Von Vuaflart. 245

Kaffeesyrup. Von Ferrari. 246

Symptome einer Vergiftung mit Schwefelsäure. 247

Vierte Abtheilung.

Miscellen.

Veränderungen in dem molekularen Zustand des Eisens. . . . 249

Notiz über die Anwendung erhitzter Luft zur Beschleunigung des Abdampfens der Zuckersäfte in den Zuckerfabriken. 250

Ueber das Weifsbleierz und Schwarzbleierz. Von Fournet. 251

Pharmaceutische Bemerkungen. Von Medicinalassessor Büchner. 253

Danksagung. 256

Erklärung über die Zeit, zu welcher das Benzin von Herrn Professor Mitscherlich durch Erhitzen eines Gemenges von Benzoesäure und Kalkerde dargestellt wurde.

Drittes Heft.

Erste Abtheilung.

Physik, Chemie und pharmaceutische Chemie insbesondere.

Seite

Maximum der Dichtigkeit aller Salzauflösungen. Von Hr. Despretz. 257

Darstellung eines weifsen Phosphors. 158

Ueber die Einwirkung des Stickoxydgases auf Eisenoxydulsalze. Von Hr. Peligot. 259

Ueber einige neue Produkte, welche sich durch die Einwirkung der Alkalien auf fette Körper bei hoher Temperatur bilden Von A. Bussy. 260

Digitized by Google

Seite

Ueber die Theorie der Pyrogensäuren. Von Pelouze. . . 271

Betrachtungen über den Einfluss des Sauerstoffs auf die Färbung der organischen Produkte u. über die Wirkung der schwefligten Säure als Entfärbungsmittel. Von Kuhlmann. . 275

Ueber den Einfluss des Sauerstoffs bei der Bereitung der flüchtigen Oele und der destillirten Wasser. Von I. L. Desmarest. 291

Notiz über Braunkohlenöl und ein bei der trocknen Destillation von Braunkohlen erhaltenes Harz. Von Dr. Bley. . . 294

Ueber die Zusammensetzung der Korksäure. 295

Reagens für Weinsteinsäure. 302

Weitere Erfahrungen über Rhabarbarin und Auffindung eines sehr ähnlichen oder identischen (?) Stoffs (Rumicin) in der Wurzel von Rumex Patientia, und Vergleichung dieser Wurzel so wie der Wurzel von Rumex alpinus und der Grindwurzel mit der Rhabarber des Handels und mehreren Rheumarten. Von Ph. L. Geiger. 304

Chem Versuche über die Rad. Pyrethri. Von L. V. Parisel. 327

Ueber die Wirkung des Opiumextraktes auf den Quecksilbersublimat. Von Caillot. 328

Zweite Abtheilung.

Naturgeschichte.

Ueber die bei Magdeburg gefundene und für Meteoreisen gehaltene Eisenmasse. Von Stromeyer. 329

Dritte Abtheilung.

Therapie und Arzneiformeln.

Ueber die therapeutischen Eigenschaften der Lobelia syphilitica und Lobelia inflata. Von Dr. Sigmond. 333

Dupuytren's Mittel gegen krebsartige Geschwüre. 337

Neue Moxa. 338

Ueber eine Flüssigkeit, welche gegen Hautkrankheiten, Ausschläge, Krätze u. s. w. angewandt wird. Von Lassaigne. 338

Vierte Abtheilung.

Literatur und Kritik.

Elemente der Krystallographie, nebst einer tabellarischen Uebersicht der Mineralien nach der Krystallform. Von Gustav Rose. Mit 10 Kupfertafeln, Berlin 1833, bei Ernst Siegfried Müller. Von Dr. Fr. Moldenhauer 339

ANNALEN
DER PHARMACIE.

IX. Bandes erstes Heft.

Erste Abtheilung.
Chemie und pharmaceutische Chemie insbesondere.

Ueber die Constitution des Aethers und seiner Verbindungen

von
Justus Liebig.

Man kennt schon längst mit Gewifsheit die procentische Zusammensetzung des Aethers, des Weingeistes und ihrer Verbindungen, aber über die Art, wie die Elemente derselben mit einander vereinigt sind, hat man nur, mehr oder weniger wahrscheinliche, Vermuthungen.

Mit der Ausarbeitung des Artikels »Aether« für ein Wörterbuch der Chemie beschäftigt, sah ich mich veranlafst, alle Thatsachen, welche für die eine oder andere der aufgestellten Ansichten angeführt werden, einer genauen Prüfung zu unterwerfen, und einige Versuche, auf die ich geführt wurde, scheinen mir diese Frage auf eine genügende und entscheidende Weise zu lösen; sie haben mich zu dem Schlusse geführt, dafs der Aether als das Oxyd eines aus 4 At. Kohlenstoff und 10 At. Wasserstoff zusammengesetzten Radikals betrachtet werden mufs, eine Ansicht, welche mit derjenigen zusammenfällt, welche Berzelius (Annal. der Pharm. Bd. VI. S. 173) entwickelt hat.

Digitized by Google

Gay-Lussac's Theorie.

Gay-Lussac hat zuerst aus den specifischen Gewichten des ölbildenden Gases und des Wasserdampfes gezeigt, dafs sich Aether und Alcohol als Verbindungen dieser beiden Körper betrachten lassen; er hat nachgewiesen, dafs das spec. Gewicht des Alcoholdampfes genau das arithmetische Mittel der specifischen Gewichte des Aether- und Wasserdampfes darstellt. Diese Betrachtungsweise bezog Gay-Lussac nicht auf die Constitution des Aethers und Alcohols, sie wurde als ein Beweis für die Richtigkeit der Analyse und der ausgemittelten specifischen Gewichte gegeben und als ein Bild hingestellt, um diese Versuche zu versinnlichen; er betrachtete den Alcohol und Aether als ternäre Verbindungen, in denen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff genau in den Verhältnissen zugegen sind, dafs sie unter gewissen Bedingungen in Wasser und Aether oder in Wasser und ölbildendes Gas zerfallen können.

Dumas u. Boullay's Theorie.

Diese Betrachtungsweise wurde von Dumas und Boullay in ihrer schönen Arbeit über die Aetherarten angenommen und zu einer umfassenden Theorie ausgebildet, nachdem schon vor diesen Chemikern, Hennel, in seiner Arbeit über das Weinöl und die Weinschwefelsäure zu beweisen gesucht hatte, dafs die Weinschwefelsäure eine Verbindung sey von ölbildendem Gas mit Schwefelsäure.

Dumas und Boullay betrachten das ölbildende Gas ähnlich in seinen Verbindungen dem Ammoniak; sie betrachten den Aether und Alcohol als wirkliche Hydrate des ölbildenden Gases, und die zusammengesetzten Aetherarten, welche von Sauerstoffsäuren gebildet werden, als Verbindungen des ersten Hydrats (Aether) mit den wasserfreien Sauerstoffsäuren. Die Aetherarten, welche von Wasserstoffsäuren gebildet werden, betrachten sie als Verbindungen des ölbildenden Gases mit den entsprechenden Säuren.

Bei der Zersetzung der zusammengesetzten Aetherarten mit Alkalien erhält man Alcohol, indem sich die Säure mit dem Alkali vereinigt. Sie erklären dieses Verhalten genügend

Digitized by Google

aus ihren Versuchen: bei der Abscheidung des Aethers vereinigt er sich im Entstehungsmoment mit einer gewissen Portion Wasser und bildet damit das zweite Hydrat des ölbildenden Gases, den Alcohol.

Unterstützt wurde diese Theorie durch die damalige Ansicht von der Zusammensetzung der Weinschwefelsäure und hauptsächlich durch die von Dumas und Boullay ausgemittelte Zusammensetzung des weifsen Körpers, welcher durch Einwirkung von Ammoniakgas auf Oxaläther entsteht, und der Produkte, die bei seiner Bildung erhalten werden. Die Erfahrung, welche man gleichzeitig machte, dafs die Schwefelsäure das Vermögen besitzt, eine grofse Menge ölbildendes Gas zu absorbiren und damit Weinschwefelsäure zu bilden, schien jeden Einwurf zu heben. Die Verbindungen von Platinchlorid mit ölbildendem Gas, welche von Zeise beschrieben worden sind, waren neue Beweise für diese Theorie, welche alle Zweifel entfernten.

Gründe für Dumas u. Boullay's Theorie.

Die Verbindungen des ölbildenden Gases und Aethers werden nach der Ansicht von Dumas u. Boullay durch die folgenden Formeln ausgedrückt.

*) $C_4H_8 + H_2O$ = Aether.

$C_4H_8 + 2H_2O$ = Alcohol.

$(C_4H_8 + H_2O) + \overline{A}$ = Essigäther.

$C_4H_8 + 2ClH$ = leichter Salzäther.

$C_4H_8 + 2SO_3$ = Weinschwefelsäure.

$2C_2H_4 + 2CO_2 + H_2O$ = Rohrzucker.

$2C_2H_4 + 2CO_2 + 2H_2O$ = Traubenzucker.

---

*) Anstatt der gewöhnlichen chemischen Zeichen haben wir, Poggendorff und ich, in dem chemischen Wörterbuch, mit dessen Herausgabe wir uns beschäftigen, es für zweckmäfsig gehalten, die durchstrichenen Buchstaben ganz zu vermeiden und die Verbindungen auf eine Weise zu bezeichnen, dafs sie weder den Mathematikern noch Andern Veranlassung zu Irrthümern geben können. C_4H_8 würde man nach Berzelius $\dot{C}^2H^4$ bezeichnen müssen, CO_2 ist gleichbedeutend mit CO^2.

Digitized by Google

Während dieser Zeit sind neue und mit grofser Sorgfalt angestellte Untersuchungen über die Weinschwefel- und Weinphosphorsäure und über eine neue Säure ähnlicher Art bekannt, und es ist bewiesen worden, dafs diese Säuren nicht ölbildendes Gas, sondern Weingeist oder Aether in Verbindung mit den entsprechenden Säuren enthalten; ich bin ferner durch einige Beobachtungen und durch die Analyse des weinphosphorsauren Baryts zu dem Schlusse geführt worden (Ann. d. Pharm. Bd. VI. S. 151), dafs man den mit Phosphorsäure verbundenen Aether als ein Oxyd betrachten kann, das mit dem Krystallwasser des Salzes sein Hydratwasser verliert, mit dem es Alkohol bildete. Der weinphosphorsaure Baryt verträgt eine Temperatur von 200°, ohne zersetzt zu werden, das krystallisirte Salz verliert hierbei 30,575 pCt. = 13 Atomen Wasser, von welchen 1 Atom von dem trocknen Salz beinahe augenblicklich wieder angezogen wird. Das bei 200° getrocknete Salz ist zusammengesetzt aus Phosphorsäure, Aether und Baryt; wenn es aber der Luft bei gewöhnlicher Temperatur ausgesetzt gewesen ist, so gibt es sich bei der Analyse als eine Verbindung von Phosphorsäure, Alcohol und Baryt zu erkennen. Von den 13 Atomen Wasser gehört also 1 Atom den Bestandtheilen der Säure an und die übrigen 12 Atome bilden das Krystallwasser des Salzes.

Zusammensetzung der sog. Weinsäure.

Verhalten des weinphosphorsauren Baryts.

Unmittelbar darauf erhielt ich von Berzelius Nachricht über eine neue Ansicht, die er sich über die Art, wie die Elemente des Aethers und Alcohols mit einander vereinigt sind, gebildet hatte, eine Ansicht, welche meine Aufmerksamkeit in um so höheren Grade in Anspruch nahm, weil sie in Hinsicht auf die Constitution des Aethers die vollständige Entwickelung der Idee umfafste, welche mir die Betrachtung des Verhaltens der Weinphosphorsäure eingeflöfst hatte.

Ansicht von Berzelius.

Von einem ähnlichen Gesichtspunkte ausgehend, schliefst Berzelius aus der Zusammensetzung der von Magnus

entdeckten Aetherschwefelsäure (Ann. d. Pharm. Bd. VI. S. 152), (deren Untersuchung und Darstellung von der seltenen Genauigkeit und dem Scharfsinn des Entdeckers einen neuen Beweis gibt) und ihrer Verschiedenheit von der Weinschwefelsäure, dafs die in diesen Säuren mit Schwefelsäure vereinigte Verbindung nicht als ein Hydrat des ölbildenden Gases betrachtet werden kann. Denn »»der Unterschied in »»der Zusammensetzung beider Säuren liegt darin, dafs die »»eine ein Atom Wasser mehr enthält als die andere; übri- »»gens aber ist das Verhältnifs der Schwefelsäure zum Ae- »»therin (hypothetische Verbindung von $C_4 H_5$) in beiden »»Säuren gleich. Es ist also klar, dafs dieses Atom Wasser, »»das sich in dem einen Salze mehr mit schwefelsaurem »»Aetherin verbunden findet, darin nicht als Krystallwasser, »»sondern unter einer ganz andern Form enthalten ist, und »»diese andere Form kann nichts anders seyn, als eine Form »»von Aether. Daraus folgt aber ungezwungen, dafs Alco- »»hol und Aether nicht Hydrate einer und derselben Basis »»sind, obgleich ihre Zusammensetzung so vorgestellt werden »»kann. Wenn dem aber nicht so ist, so können auch die »»zeither angenommenen Formeln nicht richtig seyn, und »»Alcohol und Aether fallen, nach den eben erwähnten An- »»sichten, in die Klasse der Oxyde von zusammengesetztem »»Radikal und müssen repräsentirt werden, der Alcohol »»durch $C_2 H_6 + O$ und der Aether durch $C_4 H_{10} + O$; »»das Radikal des Alcohols wäre demnach $C_2 H_6$, das des »»Aethers $C_4 H_{10}$.«« (Berz. in Pogg. Bd. XXVIII. S. 626. 627.)

Gründe für die Wahrscheinlichkeit für Berzelius Ansicht.

So weit bis dahin unsere Erfahrungen reichen, hat man keinen entscheidenden Grund, der einen oder andern von den dargelegten Ansichten den Vorzug einzuräumen, denn der Erklärung der Verschiedenheit der Weinschwefelsäure von der Aetherschwefelsäure stehen eine Menge Thatsachen gegenüber, welche auf der andern Seite der Ansicht von Dumas und Boullay eben so grofse Wahrscheinlichkeit geben. Diese Thatsachen, welche ich sogleich anführen

Gründe gegen die Ansicht von Berzelius.

werde, sind die Ursache, warum Berzelius (Pogg. a. a. O. S. 623) seine Betrachtungsweise individuell nennt, in der Art, dafs man von ihrer unbestreitbaren Wahrheit weder überzeugt ist, noch andere überzeugen kann. Man wird aber im Verfolg dieser Abhandlung sehen, dafs diese Ansicht zu den bestbegründetsten in der Chemie gehört und dafs ihr keine andere Theorie mit eben so grofser Gewifsheit an die Seite gesetzt werden kann.

Als directer Beweis gegen die Richtigkeit der neuen Ansicht über die Constitution des Aethers läfst sich nämlich die Zersetzungsweise des Oxaläthers durch Ammoniak und die Zusammensetzung des weifsen Körpers anführen, so wie beide von Dumas und Boullay beobachtet und untersucht worden sind.

Verhalten des Oxaläthers zu Ammoniak.

Der Oxaläther besteht nach diesen Chemikern aus wasserfreier Oxalsäure $= C_2 O_3$ in Verbindung mit Aether, dem ersten Hydrat des ölbildenden Gases $= C_4 H_8 + H_2 O$. Wenn Ammoniak mit diesem Oxaläther zusammengebracht wird, so verbindet sich die Hälfte des darin enthaltenen ölbildenden Gases mit dem ganzen Wassergehalt $= C_2 H_4 + H_2 O$ zu Alcohol, welcher abgeschieden wird, während sich mit der Kleesäure und dem ölbildenden Gase, die zurückbleiben, ½ Atom Ammoniak vereinigt. Sie nennen diesen neuen Körper oxalweinsaures Ammoniak und belegen die Richtigkeit dieser Zersetzung durch die Menge des abgeschiedenen Weingeistes, der nur die Hälfte von dem betrug, welcher sonst erhalten werden müfste, und dadurch, dafs sie das relative Verhältnifs des Stickstoffs zum Kohlenstoff bestimmten; sie erhielten in der That durch Verbrennung mit Kupferoxyd Stickstoff und Kohlensäure im Verhältnifs $= 1 : 8$.

Die Zusammensetzung der Zeise'schen Platinverbindungen.

Einen andern directen Beweis liefern die eigenthümlichen Verbindungen, welche durch Behandlung von Platinchlorid mit Alkohol entstehen, und aus deren Zusammensetzung Zeise geschlossen hat, dafs sie ölbildendes Gas in Verbindung mit Chlormetallen enthalten.

Digitized by Google

Nach der Zusammensetzung und Bildungsweise der eben erwähnten Verbindungen, deren Richtigkeit bis jetzt keine Zweifel entgegenstehen, müssen Alcohol und Aether als Hydrate von ölbildendem Gas oder einer isomeren Verbindung $C_4 H_8$ (Weinöl, Aetherin) betrachtet werden; denn wir sehen hier wahre Eliminitionen von Wasser, bewirkt durch Verwandtschaften durchaus nicht gewaltsamer Art. Wir müssen, wenn die Weinoxalsäure aus wasserfreier Oxalsäure mit ölbildendem Gas besteht, nothwendig annehmen, dafs die Wein- und Aetherschwefelsäure ebenfalls ölbildendes Gas mit mehr oder weniger Krystall- oder Hydratwasser enthalten.

Nach der Ansicht, dafs der Aether das Oxyd eines Radikals $C_4 H_{10} + O$ ist, läfst sich die Bildung der Weinoxalsäure und der erwähnten Platinverbindungen nicht erklären, oder die Erklärung nimmt eine so unwahrscheinliche Form an, dafs sie verworfen werden müfste.

Erzeugung von Weinschwefelsäure direct durch ölbildendes Gas und Schwefelsäure.

Ein dritter entscheidender Beweis gegen die neue Ansicht liefert die Erfahrung Hennel's, nach welcher er aus Schwefelsäure, die ihr 8ofaches Volum ölbildendes Gas absorbirt hatte, eine gewisse Quantität weinschwefelsaures Kali erhalten hat.

Die Ansichten von Berzelius über die Zusammensetzung der organischen Atome (Pogg. Ann. Bd. XXVIII. S. 617) theilend und durchdrungen von der Richtigkeit seiner Betrachtungen, war ich vollkommen gewifs, dafs der Schlüssel zu dieser schwierigen Frage dem Experiment nothwendig sich darbieten müfste, ich bin dadurch zu Versuchen über die Fähigkeit der Schwefelsäure ölbildendes Gas zu absorbiren, über die Zeise'schen Platinchloridverbindungen, so wie zu Analysen des sog. oxalweinsauren Ammoniaks und der Zuckerarten veranlafst worden, welche ich jetzt beschreiben will.

Es ist aus neueren Beobachtungen bekannt, dafs die concentrirte Schwefelsäure nicht blos das Vermögen besitzt Wasserdampf aus Gasen anzuziehen und zu verdichten, son-

dern dafs sie auch Weingeist und Aetherdampf mit Begierde absorbirt. Das ölbildende Gas, so wie es auf gewöhnliche Art vermittelst Weingeist und Schwefelsäure erhalten wird, ist stets gesättigt mit Weingeist- und Aetherdampf, von welchen es bis jetzt noch nicht befreit worden ist. Ich habe das Gas bei der Darstellung zuerst durch kaustisches Kali und sodann durch den bekannten Kali-Apparat streichen lassen, den man zur organischen Analyse anwendet, er war mit concentrirter Schwefelsäure angefüllt, zu dem Zweck, um allen dem ölbildenden Gas beigemischten Aether- und Alcoholdampf zurückzuhalten.

In der That wurde durch diese Vorrichtung ein Gas erhalten, welches den gewöhnlichen unangenehmen ätherartigen Geruch nur in sehr geringem Grade, aber sonst alle Eigenschaften besafs, die es charakterisiren. Es wurden damit 4 graduirte Glocken angefüllt und so viel concentrirte farblose Schwefelsäure über Quecksilber dazu gebracht, dafs auf 80 bis 120 Vol. Gas 5 Volumina Schwefelsäure kamen. Nach zwei Tagen hatte die Schwefelsäure (nämlich 5 Vol.) 7 Vol. von dem Gase absorbirt und diese Absorbtion nahm in dem Zeitraume von drei Wochen nicht im geringsten zu. Ein Volum. conc. Schwefelsäure absorbirt demnach 1,4 Vol. ölbildendes Gas; nach drei Wochen nimmt sie eine rothe Farbe an, wonach man auf eine erfolgte Zersetzung des Gases wohl zu schliefsen berechtigt ist. Abgesehen hiervon, steht diese Erfahrung im directen Widerspruch mit dem Versuch Faraday's; allein wenn in diesem Versuch, den Faraday nicht näher beschrieben hat, ein Volum. Schwefelsäure mit mehreren hundert Volum. *gewöhnlichem* ölbildendem Gas zusammengebracht, davon 80 bis 86 Vol. absorbirt hat, so gehören 79 oder 84 Volum. von dem absorbirten Gas ohne Zweifel dem Aether- und Weingeistdampf an, der dem ölbildenden Gase beigemischt war.

Das ölbildende Gas geht keine besondere Verbindung mit Schwefelsäure ein.

Aus diesem Versuche kann man, wie ich glaube, schliefsen, dafs zwischen Schwefelsäure und ölbildendem

Gas keine besondere Verwandtschaft thätig ist; es ist dieselbe Fähigkeit, welche die Schwefelsäure mit Weingeist und andern Flüssigkeiten theilt.

Von den eigenthümlichen Verbindungen, welche durch die gegenseitige Einwirkung von Platinchlorid und Weingeist erzeugt werden, läfst sich nur die Doppelverbindung von Platinchlorid mit Chlorkalium vollkommen rein zu analytischen Versuchen darstellen. Sie ist von Zeise, und, wie aus der Beschreibung hervorgeht, mit einer ungewöhnlichen Sorgfalt analysirt worden. Zeise's Analyse dient als Beleg für den ungemeinen Werth einer grofsen Gewissenhaftigkeit, welche nur das in Zahlen angibt, was durch den Versuch wirklich gefunden worden ist, gleichviel welche Meinung oder Schlüsse der Beobachter, den theoretischen Ansichten der Zeit folgend, daraus abgeleitet hat.

Zusammensetzung der Platinverbindungen nach Zeise.

Zeise betrachtet dieses Doppelsalz als eine Verbindung von Platinchlorid, Chlorkalium und ölbildendem Gas; die theoretische Zusammensetzung desselben ist nach ihm folgende. (Pogg. Ann. XXI. 533.)

2 At.	Platin	2466,5200 . .	53,157203
4 »	Chlor	885,3000 . .	19,079542
1 »	Kalium	489,9160 . .	9,539773
2 »	Chlor	442,6500 . .	10,558424
4 »	Kohlenstoff	305,7440 . .	6,589242
8 »	Wasserstoff	49,9184 . .	1,075816
		4640,0484	100

Nach dieser Zusammensetzung enthält dieses Salz keinen Sauerstoff, und im trocknen Zustande erhitzt, dürfte es bei der Zersetzung nur Salzsäure und Kohlenwasserstoffgas liefern. Allein ein sehr einfacher Versuch beweist, dafs diese Zusammensetzung nicht die richtige seyn kann; denn wenn man dieses Salz so lange erwärmt, bis dafs es bei 100 bis 110° keinen Gewichtsverlust mehr erleidet und nun die Temperatur erhöht, so bemerkt man, indem es sich schwärzt,

Digitized by Google

Diese Zusammensetzung ist unwahrscheinlich.

sehr sichtbare Mengen einer Flüssigkeit, welche einen unverkennbaren Aethergeruch besitzt, sie mischt sich mit Wasser und ist wohl der gröfseren Quantität nach, nichts anderes als Wasser. Selbst Zeise erhielt auch aus vollkommen trocknem Salze beim Erhitzen bis zum Schwarzwerden eine grofse Menge von Feuchtigkeit. (Pogg. Ann. XXI. 514.)

Es geht hieraus hervor, dafs dieses Salz kein ölbildendes Gas als solches, sondern eine Sauerstoffverbindung enthalten mufs, und seine analytischen Versuche beweisen aufs schlagendste, dafs diese Sauerstoffverbindung keine andere ist als Aether. Zeise hat in diesen Versuchen folgende Resultate erhalten.

Platin	*Chlorkalium*	*Kohlenstoff*	*Wasserstoff*
1) 51,3326	1) 20,375	1) 7,1520	1) 1,53259
2) 51,2540	2) 19,744	2) 6,9455	2) 1,64035
3) 50,4535	Mittel 20,059	3) 6,8861	3) 1,19870
4) 50,198		4) 6,6191	4) 1,04169
5) 52,5659		5) 5,7113	5) 1,42120
Mittel 51,1796		Mittel 6,6623	6) 1,05310
			Mittel 1,31460

Im Ganzen sind demnach erhalten worden:

Platin	51,1790
Chlor	18,3610
Chlorkalium	20,059
Kohlenstoff	6,623
Wasserstoff	1,314
	97,5366

Man hat hier einen Verlust von 2½ pCt., der bei einer so sorgfältig ausgeführten Analyse durchaus nicht aus der supponirten Zusammensetzung erklärt werden kann. Dieser Verlust ist, wie die vorher angeführten Versuche darthun, nichts anderes als Sauerstoff, der zur Zusammensetzung des

Digitized by Google

Salzes gehört; und berechnet man nach dem Ergebnifs des Versuchs, ohne einer theoretischen Ansicht zu folgen, diese Analyse auf Atomzahlen, so erhält man die folgenden Verhältnisse.

				In 100 Theilen berechnet	gefunden	
	2 At.	Platin	2466,520	51,89	51,179	Berichtigte Zusammensetzung.
	4 »	Chlor	885,300	18,62	18,361	
	1 »	Kalium	489,916	19,62	20,059	
	2 »	Chlor	442,650			
1 At. Aether	4 »	Kohle	305,744	6,44	6,662	
	10 »	Wasserstoff	62,397	1,31	1,314	
	1 »	Sauerstoff	100,000	2,10	2,420	
				100	100	

Aus dieser Darstellung ergibt sich, dafs die Constitution dieses Salzes nicht ferner als Grund gegen die Richtigkeit der neuen Ansicht über die Constitution des Aethers gelten kann, im Gegentheil tritt sie in den Rang eines Beweises für dieselbe. Es ist denkbar und möglich, dafs der Sauerstoff in diesem Salze anders vertheilt ist, als wie die Formel zeigt, dafs er z. B. mit einem Theil Platin verbunden ist; allein dies hat auf die Theorie keinen Einfluſs, es reicht hin, wenn wir mit Zuverlässigkeit wissen, dafs das Radikal des Aethers $C_4 H_{10}$ in dieser Verbindung enthalten ist, gleichviel ob es mit einer Portion Platinchlorid ähnlich seinen Verbindungen mit Wasserstoffsäuren vereinigt ist, oder ob es als Oxyd, nämlich als Aether, einen Bestandtheil davon ausmacht.

Ich komme nun zur Hebung des dritten Einwurfs, den man der neuen Theorie als den entscheidensten zu machen berechtigt war, nämlich zur Untersuchung des sogenannten oxalweinsauren Ammoniaks.

Ich gestehe, dafs ich von dem Resultat meiner Analyse überrascht gewesen bin, denn dieser Körper ist nichts andres als Oxamid im völlig reinen Zustande.

Digitized by Google

Untersuchung des oxalweinsauren Ammoniaks.

Dieser Körper wird nicht allein gebildet wenn man zu Oxaläther trocknes Ammoniakgas bringt, sondern er entsteht schon, wenn man ihn mit flüssigem Aetzammoniak zusammenbringt und beide durch starkes Schütteln mit einander mengt. Das klare Gemenge erwärmt sich, und es entsteht sogleich darauf ein blendend weifser Niederschlag!

Es ist hierbei gleichgültig, ob man reinen Oxaläther oder weingeist- und ätherhaltigen anwendet, ja man kann sich ohne weiteres des Produkts bedienen, das man durch Destillation von 2 Schwefelsäure, 1 saures oxalsaures Kali und 1 Weingeist erhält. Um diesen weifsen Körper ganz rein zu haben, mufs er mit Wasser und zuletzt mit Weingeist ausgewaschen werden. Wenn man beim Auswaschen zuletzt keinen Weingeist anwendet, so behält er beim Trocknen einen schwach ätherartigen Geruch, der von schwefelsaurem Weinöl herrührt, das den Oxaläther bei seiner Darstellung, wie schon Serullas gefunden hat, stets begleitet. Uebrigens verliert sich dieser Geruch ebenfalls bei anhaltendem Trocknen bei 100° und ohne Anwendung von Weingeist.

Die Eigenschaften dieses Körpers sind die des Oxamids, es ist in siedendem Wasser etwas auflöslich, von Aether und Weingeist wird es nicht in bemerkbarer Menge aufgenommen. Bey gelinder Wärme sublimirt es sich ohne Rückstand, bei stärkerer Hitze bemerkt man deutlich den Geruch nach Cyansäure.

Mit Kupferoxyd verbrannt lieferte es ein Gasgemenge, welches in 3 Maastheilen 2 Volum. Kohlensäure und 1 Vol. Stickstoff enthält, also genau das Verhältnifs wie im Cyan und wie im kleesauren Ammoniak.

Ist kein oxalweinsaures Salz, sondern Oxamid.

Beim Erhitzen mit Alkalien zerlegt es sich in Kleesäure und Ammoniak, ohne Spuren von Weingeist. Schwefelsäure zerlegt es beim Erhitzen in Ammoniak, was sich mit der Säure vereinigt, und in ein Gasgemenge, zusammengesetzt aus gleichen Raumtheilen Kohlenoxyd und Kohlensäure.

Digitized by Google

Diese Zersetzung findet statt, ohne dafs sich die Schwefelsäure schwärzt.

Ferner lieferten 0,914 Oxamid 0,380 Wasser und 0,902 Kohlensäure. Seine Zersetzung ist demnach in 100 Th.

Stickstoff	31,5811
Kohlenstoff	27,2727
Wasserstoff	4,6169
Sauerstoff	36,5292

Daraus berechnet sich folgende theoretische Zusammensetzung.

2 At.	Stickstoff	177,036 . .	31,9064
2 »	Kohlenstoff	152,874 . .	27,5547
4 »	Wasserstoff	24,959 . .	4,4982
2 »	Sauerstoff	200,000 . .	36,0451
		554,869	100

Treibt man Oxamid in Dampfgestalt durch eine 2 Fufs lange glühende Glasröhre, so wird es gänzlich und ohne Ablagerung von Kohle zersetzt, an dem einen kaltgehaltenen Ende der Röhre sammelt sich eine dicke ölähnliche Flüssigkeit, welche bald völlig zu einer weifsen Masse erstarrt, es entwickelt sich kohlensaures Ammoniak, Blausäure und ein brennbares Gas, welches unverkennbar Kohlenoxydgas war.

Zersetzung des Oxamids auf trockenem Wege.

Das weifse farblose krystallinische Sublimat ist in Wasser sehr leicht und ohne Rückstand auflöslich, die Auflösung besitzt einen kühlenden salpeterähnlichen Geschmack und gibt mit Salpetersäure einen dicken weifsen krystallinischen Niederschlag; dieses Sublimat ist demnach Harnstoff in völlig reinem Zustande.

Diese Zersetzung des Oxamids erklärt sich genügend aus seiner Zusammensetzung, aus 4 Atomen entstehen

Digitized by Google

1 At.	Harnstoff	$2C + 4N + 8H + 2O$	
1 »	Blausäure	$2C + 2N + 2H$	
2 »	Kohlensäure	$2C +$	$4O$
2 »	Kohlenoxyd	$2C +$	$2O$
1 »	Ammoniak	$2N + 6H$	
4 At.	Oxamid	$8C + 8N + 16H + 8O$	

Fragen wir nun, auf welche Weise Oxamid beim Zusammenbringen von Oxaläther und Ammoniak gebildet wird, so ergibt sich dieses leicht aus der folgenden Auseinandersetzung.

Der Oxaläther ist eine Verbindung von gleichen Atomen Oxalsäure ($C_2 O_3$) und Aether ($C_4 H_{10} O$)

Bildung des Oxamids.

$= 6C + 10H + 4O$ mit

1 At. Ammoniak $= 6H + 2N$ haben wir

$6C + 16H + 4O + 2N$, es entsteht

1 At. Weingeist $= 4C + 12H + 2O$ welcher abgezogen

1 At. Oxamid $= 2C + 4H + 2O + 2N$ hinterläfst.

Man sieht hier leicht, dafs die Entstehung des Weingeistes von einer wechselseitigen Zersetzung des Ammoniaks und der Kleesäure bedingt ist; beide, indem sie zusammen kommen, zerlegen sich in Oxamid und Wasser, und dieses auf Kosten von 1 At. Sauerstoff aus der Kleesäure und 2 At. Wasserstoff aus dem Ammoniak gebildete Wasser vereinigt sich mit dem Aether zu Weingeist. Wäre die Oxalsäure von Ammoniak nicht zerlegbar, so würde derselbe entweder keine Zersetzung erleiden, was z. B. bei dem wasserfreien Essig- und Ameisenäther der Fall ist, oder es könnte nur Aether abgeschieden werden.

Essigäther und Ameisenäther erzeugen mit Ammoniak kein Amid.

Wenn man zu den vorhergehenden Versuchen noch die unbestreitbare Erfahrung rechnet, dafs wohl der Alkohol, *aber nicht der Aether* von Chloriden zerlegt wird, welche wie Chlorphosphor, Chlorarsenik etc. Wasser mit einer

Digitized by Google

eminenten Kraft zu zerlegen im Stande sind, so geht daraus unwiderleglich hervor:

Schlüsse aus den Versuchen.

1) dafs die Ansicht von Dumas und Boullay über die Constitution des Aethers, nach welchen Chemikern nämlich dieser Körper das Hydrat von 4 At. ölbildendem Gase ist, mit keiner einzigen Thatsache belegt werden kann, dafs sie der Erfahrung nicht entspricht und mithin verworfen werden mufs;

Der Aether ist ein Oxyd.

2) dafs die einzige folgerichtige Ansicht, der keine einzige Thatsache widerstreitet, und welche im Gegentheil alle Erscheinungen, die bei seinen Verbindungen beobachtet werden, befriedigend erklärt, darin besteht, dafs man den Aether als das erste Oxyd eines zusammengesetzten Radikals $C_4 H_{10} + O$ betrachtet.

Ich bin nicht zweifelhaft darüber, dafs es gelingen wird, das Radikal des Aethers, nämlich die Kohlenwasserstoffverbindung $C_4 H_{10}$, frei von jedem andern Körper darzustellen. Ich habe mit gewöhnlichem Aether und Kalium einige oberflächliche Versuche angestellt, welche aber kein entscheidendes Resultat gaben.

Verhalten des Aethers zu Kalium.

Kalium zerlegt den Aether äufserst langsam, bei Zutritt der Luft werden durch die Einwirkung des gebildeten wasserfreien Kali's neue Produkte gebildet, welche die Abscheidung des Radikals compliciren. Bei Abschlufs der Luft überzieht sich das Kalium sehr bald mit einer Kruste von Kali und alle weitere Zersetzung hört auf. Das Verhalten des Kaliums zu dem sogenannten Chlorwasserstoffäther, jetzt der Verbindung des Radikals mit Chlor $C_4 H_{10} + Cl_2$ oder Iod etc. wird, da das neugebildete Produkt Chlorkalium etc. ohne zersetzenden Einfluſs auf das Radikal angenommen werden kann, sehr bald entscheiden, wie weit diese Vermuthung Wahrscheinlichkeit für sich hat.

Ich habe noch die Gründe anzuführen, welche ich als hinlängliche Beweise für die Meinung betrachte, dafs der Alcohol das Hydrat des Aethers und nicht das Oxyd eines

Digitized by Google

besonderen Radikals $C_2 H_6$, so wie es von Berzelius angenommen wird, ist. Abgesehen von dem Widerspruch, der darin liegt, wenn dem Aether als einem Oxyd die Fähigkeit abginge, sich auch mit Wasser zu einem Hydrate zu verbinden, während er sich, wie andere Oxyde, mit Säuren, und sein Radikal wie die Metalle mit den Salzbildern, zu vereinigen vermag, so kann das spec. Gewicht des Alcoholdampfes nicht als Grund für seine Constitution als ein Oxyd eines andern Radikals angesehen werden; ich glaube im Gegentheil, dafs gerade der Umstand, dafs sich Aether und Wasserdampf in gleichen Raumtheilen und ohne Verdichtung vereinigen, für die Meinung spricht, dafs diese Verbindung, nämlich der Alcohol, ein Hydrat des Aethers ist, in welchem die Bestandtheile auf keine besonders innige Weise mit einander zusammen hängen, da selbst Essigsäure dieses Wasser, ohne Mitwirkung eines dritten Körpers, abzuscheiden vermag, indem sie sich mit dem Aether zu Essigäther verbindet.

Alcohol ist das Hydrat des Aethers.

Gründe für diese Annahme.

Wird sind auf der andern Seite (den Alcohol als das Oxyd eines Radikals $C_2 H_6$ angenommen) zu der Voraussetzung gezwungen, dafs durch eine prädisponirende Verwandtschaft der so schwachen Essigsäure 2 Atome Alcohol in der Art zersetzt werden, dafs 2 Atome seines Wasserstoffs mit 1 Atom seines Sauerstoffs sich zu Wasser verbinden; eine Annahme, welcher, wie es mir scheint, alle Wahrscheinlichkeit abgeht.

Das Verhalten der Weinphosphorsäure, die wir, wie die Weinschwefelsäure, als eine Verbindung von Alcohol und Phosphorsäure betrachten müssen, in dem Barytsalz, beweist ferner, dafs der Alcohol das Hydrat des Aethers ist. Denn bei einer Temperatur über 100° verliert es mit dem Krystallwasser des Salzes noch eine neue Quantität, die mit dem Aether vereinigt war, und bei einer neuen Krystallisation nimmt der Aether sein Krystall- oder Hydratwasser wieder auf. Wir sehen in der Bildung des Benzoeäthers aus absolutem Alcohol und Chlorbenzoyl eine reine Wasserzersetzung,

Digitized by Google

die sich nicht weiter als auf die Zerlegung des Hydratwassers erstreckt, es bildet sich Salzsäure und auf der andern Seite geht die neuentstandene Benzoesäure mit dem abgeschiedenen Aether eine Verbindung ein. Die Bildung des Aethers vermittelst Fluor-Boron und Chlorzinn ist ganz dieselbe, das Hydratwasser des Alcohols wird zerlegt, es wird in beiden Fällen Aether frei, weil das neuentstandene Oxyd (Boraxsäure oder Zinnoxyd) mit dem abgeschiedenen Aether keine Verbindung einzugehen vermag. Beim Zusammenbringen von Phosphorchlorid mit absolutem Alcohol entsteht leichter Salzäther und eine Weinphosphorsäure, von der ich aber nicht näher untersucht habe, ob sie der Aetherschwefelsäure entspricht, was ich für wahrscheinlich halte. Es entsteht hierbei, wenn ich mich nicht geirrt habe, ein flüchtiger phosphorhaltiger Körper, so dafs diese Zersetzung wohl verdient zum Gegenstand einer näheren Untersuchung genommen zu werden.

Die Bildung der von Magnus entdeckten Aetherschwefelsäure durch absoluten Alcohol und wasserfreie Schwefelsäure, bei welcher ein Theil der Schwefelsäure Wasser aufnimmt, beruht auf einer bloſsen Wasserentziehung.

Wir müssen aus dem Verhalten der Weinphosphorsäure auf die Zusammensetzung der Weinschwefelsäure schlieſsen und nicht umgekehrt, weil die Elemente des Aethers und der Schwefelsäure bei einer sehr geringen Temperaturerhöhung schon zersetzend auf einander wirken.

Constitution der Wein- und Aetherschwefelsäure.

Wir haben in der Wein- und Aetherschwefelsäure Verbindungen, in denen der Wassergehalt ungleich vertheilt ist. In der Aetherschwefelsäure ist durch Basen abscheidbares Wasser lediglich mit Schwefelsäure oder mit der Säure als solcher verbunden, und in der Weinschwefelsäure ist umgekehrt die Säure und der Aether mit Wasser verbunden, von welcher letzteren Verbindung, dem Alcohol, das Wasser, wie wir wissen, durch Basen nicht abgeschieden werden kann. Wir sehen aber diese Abscheidung ganz deutlich bei

der Weinphosphorsäure, wo eine hohe Temperatur, unterstützt von einer starken Verwandtschaft, eine Zerlegung des darin vorausgesetzten Alcohols in Aether und Wasser bedingt.

Aus diesen Betrachtungen scheint mir hervorzugehen, dafs der Alcohol nicht als das Oxyd eines besonderen Radikals, sondern als das Hydrat des Aethers angesehen werden mufs.

Bezeichnen wir die Kohlenwasserstoffverbindung $4C + 10H$ als das Radikal des Aethers mit E_2 und nennen es Ethyl, so haben wir zum Ausdruck der Zusammensetzung seiner Verbindungen folgende Formeln.

E = Radikal des Aethers = $C_4 H_{10}$

$E + O$ = Aether

$E + 2O$ = Holzgeist

$EO + H_2O$ = Hydrat (Alcohol)

$E + Cl_2$ = Chlorur (Chlorwasserstoffäther)

$E + I_2$ = Iodur (Iodwasserstoffäther)

$E + B_2$ = Bromur

$E + S$ = Sulfur?

$EO + Ox$ = Oxalat (Oxaläther)

$EO + BO_3$ = Benzoat (Benzoeäther)

$EO + N_2O_3$ = Nitrit (Salpeteräther)

$EO + \overline{A}$ = Acetat (Essigäther)

$3EO + \overline{A}$ = Acetal

$(EO + H_2O) + 2SO_3$ = Weinschwefelsäure

$(EO + H_2O) + P_2O_5$ = Weinphosphorsäure

$EO + 2SO_3$ = Aetherschwefelsäure

$EO + 2Cl_2Pl$ = Weinchlorplatinsäure

$(EO + \overline{A}) + CaCl_2$ = Verbindung von Essigäther mit Chlorcalcium. (a)

$(EO + \overline{A}) + 2ClH$ = Verbindung im rohen schweren Salzäther. (b)

$3ECl_2 + 2C_2Cl_5$ = Chloräther. (c)

Digitized by Google

Rationelle Formel.

Stärke	
Milchsäure . . .	$= C_6 H_{10} O_5$ . . . . .
Rohrzucker . . .	$= 4CO_2 + 2EO + H_2O$
Kryst. Milchzucker	. . . . .
Schleimsäure . .	$= C_6 H_{10} O_8$ . . . . .
Traubenzucker . .	$= 4CO_2 + 2EO + 4H_2O$
Gummi	
Mannit	
Brenzl. Schleimsäure	$= C_9 H_3 O_6$? . . . .

Empirische Formel.

Stärke	=	12C + 20H + 10O (f)
Milchsäure . . .	=	12C + 20H + 10O
Rohrzucker . . .	=	12C + 22H + 11O (d)
Kryst. Milchzucker	=	12C + 24H + 12O (b)
Schleimsäure . .	=	(12C + 20H + 10O) + 6O (i)
Traubenzucker . .	=	12C + 28H + 14O (e)
Gummi	=	12C + 22H + 11O (g)
Mannit	=	12C + 28H + 12O (k)
Brenzl. Schleimsäure	=	18C + 6H + 12O ?

Ich habe diesen Formeln einige Erläuterungen beizufügen, die zu ihrer Rechtfertigung dienen sollen.

(a) Diese Verbindung habe ich in diesen Annalen Bd. V. S. 25 beschrieben.

(b) Wenn man Chlor in gewöhnlichen Alcohol leitet, nicht länger, als bis die Flüssigkeit mit Chlor gesättigt und grün geworden ist, so fällt beim Zusatz von etwas Wasser

Digitized by Google

eine grofse Menge einer schweren öligen Flüssigkeit nieder, die in mit Chlorwasserstoffsäure gesättigtem Wasser unlöslich ist, aber von reinem Wasser zersetzt wird, indem sie sich darin auflöst. Bei dieser Zersetzung nimmt das Wasser Salzsäure auf, es wird sehr sauer und findet sich alsdann reich an Essigäther. Der Essigäther = 8C + 16H + 4O entsteht hierbei aus dem Weingeist, indem diesem = 8C + 24H + 4O durch das Chlor 8 At. Wasserstoff entzogen werden, mit dem es Salzsäure bildet. Der nämliche ölähnliche Körper ist von Hrn. Dumas ebenfalls untersucht worden, er hat gefunden, dafs er im luftleeren Raume neben Kalihydrat vollkommen frei von Wasser und neutral erhalten werden kann, die kleinste Spur von Wasser macht ihn aber augenblicklich sehr sauer, indem Salzsäure frei wird; wie ich erwähnt habe, nimmt das Wasser hierbei auch Essigäther auf. Diesem Verhalten nach, was freilich nicht allein genügt, habe ich diese Verbindung mit der vorhergehenden verglichen, man wird der Formel keinen gröfseren Werth beilegen dürfen.

(c) Ich habe für den Chloräther die Formel angenommen, zu welcher ich durch frühere Versuche gelangt bin, obgleich sich die Meinungen darüber noch nicht ausgeglichen haben. Ein neuer Versuch, den ich mit ölbildendem Gas anstellte, welches von Aether- und Weingeistdampf vollkommen befreit war, schien mir ein Grund mehr zu seyn, diese Zusammensetzung für die richtige zu halten. Zwei Flaschen von gleichem Rauminhalt wurden, die eine mit Chlorgas, die andere mit ölbildendem Gas angefüllt und beide vermittelst einer, etwa 1 Linie weiten und 2 Zoll langen Glasröhre lufdicht verbunden. Die Gase konnten sich auf diese Weise nur nach und nach mischen und es ist kein Grund vorhanden zu glauben, dafs bei ihrer Verbindung ein Ueberschufs von dem einen oder andern Gas die Resultate complicirt hat, sie kamen im Gegentheil genau in gleichen Raumtheilen mit einander in Berührung. Nach 24

Stunden fand sich der Chloräther gebildet, aber die beiden Flaschen enthielten dabei eine Menge Chlorwasserstoffsäure.

(d) Was die Formel für den Rohrzucker betrifft, so bin ich völlig überzeugt, dafs sie seine wahre Zusammensetzung ausdrückt. Man weifs, dafs die Analyse von Berzelius von Prout's Analyse in dem Wasserstoffgehalt um eine geringe Quantität abweicht; bei einem so genauen Analytiker hielt ich mich nicht berechtigt einen Fehler blos deshalb vorauszusetzen, weil die Theorie mit Berzelius Analyse nicht genau pafste, und ich suchte mir durch den Versuch Gewifsheit zu verschaffen.

1,4495 Grm. krystallisirter farbloser Rohrzucker lieferten 2,216 Grm. Kohlensäure und 0,842 Wasser. Dies gibt in 100 Theilen

	gefunden	Berzelius.	Gay-L. u. Then.	Prout.
C =	42,301	41,98	42,47	42,86
H =	6,454	7,05	6,90	6,35
O =	51,501	51,31	50,63	50,80

Nach der angegebenen Formel besitzt der krystallisirte Zucker folgende theoretische Zusammensetzung:

		in 100 Th.	Nach der Formel von Dumas		in 100 Th.
12C =	917,244	42,58	6C =	458,622	44,91
22H =	137,280	6,37	10H =	62,397	6,11
11O =	1100,000	51,05	5O =	500,000	48,98
	2154,524	100		1021,019	100

Man wird aus dieser Zusammenstellung entnehmen, dafs die Voraussetzungen von Dumas und Boullay, entblöfst von jeder positiven Thatsache, alle Haltbarkeit verlieren; diese Chemiker nehmen an, der Zucker bestehe aus 1 Vol. Aether in Verbindung mit 2 Vol. Kohlensäure, während Berzelius unwiderleglich bewiesen hatte, dafs der Zucker bei seiner Verbindung mit Bleioxyd 1 At. Wasser verliert; sie setzen den Thatsachen von Gay-Lussac ihre theoretische Ansicht entgegen, und rechnen, um ihre Ansicht zu

stützen, der Analyse dieses berühmten Chemikers einen Irrthum von 4 — 5 pCt. im Kohlenstoffgehalte zu, obgleich die letztere mit krystallisirtem Zucker angestellt ist. Dies hält diese Chemiker aber nicht ab, sie mit den Analysen von Berzelius zu vergleichen, zu denen an Bleioxyd gebundener Zucker gedient hatte. Gewifs trägt nur die aufserordentliche Eile, mit welcher man, seit Herrn Dumas, in Frankreich, neue Theorien aufstellt und bekanntmacht, die Schuld, dafs diesen Theorien die Vollendung fehlt, welche man von so ausgezeichnet talentvollen Chemikern zu verlangen berechtigt ist. Wenn der krystallisirte Zucker nach Dumas eine Verbindung ist von $6C + 10H + 5O$, so müfste der wasserfreie Zucker aus $6C + 8H + 4O$ bestehen; nach der ersteren Formel wäre er als doppelt kohlensaurer Aether, nach der letzteren als eine Verbindung von 2 At. Kohlensäure mit 4 At. ölbildendem Gas zu betrachten. Die völlige Unrichtigkeit dieser Formeln bedarf keiner Belege mehr.

Nach der theoretischen Zusammensetzung, zu welcher wir gelangt sind, ist der Rohrzucker eine Verbindung von 4 At. Kohlensäure, 2 At. Aether mit 1 At. Wasser; dieses Atom Wasser ist, wie Berzelius bewiesen hat, Krystallwasser und wird von Basen abgeschieden. Rechnet man zu dieser Formel noch 1 At. Wasser zu, so hat man genau die Quantität Wasser, welche mit dem Aether Hydrat d. h. Alcohol bildet. Man sieht, wie gering der Irrthum sich darstellt, in welchen Gay-Lussac verfiel, als er aus seiner Analyse des Zuckers und des Alcohols schlofs, dafs der Zucker seinen Bestandtheilen nach durch die Gährung in Kohlensäure und Alcohol zerfalle.

Der Zucker zerlegt sich durch die Gährung, indem er 1 At. Wasser aufnimmt, in Kohlensäure und Weingeist, und zwar müssen 100 Theile Zucker liefern (das eine Atom Wasser zugerechnet):

Digitized by Google

100 Th. kryst. Zucker + 5,025 Wasser { 51,298 Kohlensäure / 53,727 absol. Weingeist

105,025

(e) Was die Zusammensetzung des Traubenzuckers anbelangt, so stimmt die Theorie mit den Analysen von Saussure und Prout so genau überein, als man nur wünschen kann; eine weitere Bestätigung habe ich deshalb für überflüssig gehalten. Die Formel gibt folgende Zusammensetzung.

			Saussure.	Prout.
12 C =	917,244	36,80	36,71	36,36
28 H =	174,714	7,01	6,78	7,09
14 O =	1400,000	56,19	56,51	56,56
Traubenzucker	2491,958	100	100	100

Man sieht aus dieser Formel (die, so wie die übrigen, doppelt genommen ist, um sie der Uebersicht wegen mit der des Rohrzuckers leichter vergleichen zu können), dafs der Traubenzucker durch die Gährung in Weingeist und Kohlensäure zerfällt, ohne dafs Wasser aufgenommen wird, im Gegentheil enthält er 2 Atome Wasser mehr, als nöthig wäre, um mit dem Aether Alcohol zu bilden, $4CO^2 + (2EO + 2H_2O) + 2H_2O$. Man kann ihn betrachten als doppelt kohlensauren Alcohol, verbunden mit 1 Atom Krystallwasser.

100 Theile Traubenzucker müssen durch die Gährung liefern:

100 Th. Traubenzucker { 44,84 Kohlensäure / 47,12 Weingeist

91,96

9,04 Krystallwasser

100,00

(f. g.) Die Zusammensetzung der Stärke und des Gummi's ist der Theorie nach:

Digitized by Google

			Berzelius.	Gay-Lussac u. Thenard.
12C =	917,244	44,91	44,250	43,55
20H =	124,794	6,11	6,674	6,77
10O =	1000,000	48,98	49,076	49,68
Stärke	2042,038	100	100	100

	in 100 Th.	Berzelius.	Gay-Lussac u. Thenard.
12C =	42,58	41,906	42,23
22H =	6,37	6,788	6,93
11O =	51,05	51,306	50,84
Gummi	100	100	100

(h. i.) Gegen die Zusammensetzung des Milchzuckers und der Schleimsäure, so wie man sie kennt, hat man zwar keinen Grund einen Zweifel zu hegen; eines besonderen Gesichtspunktes wegen habe ich durch neue Analysen eine sichere Bestätigung zu erhalten gesucht.

1,530 krystallisirter Milchzucker lieferten 2,216 Kohlensäure und 0,928 Wasser. Dies gibt folgende Zusammensetzung.

		Berechnet.	Gefunden.	Berz.	G.L. u. Th.	Prout.
12C =	917,244	40,45	40,00	39,574	38,825	40,00
24H =	149,754	6,61	6,73	7,167	7,341	6,67
12O =	1200,000	52,64	53,27	53,359	53,834	53,33
	2266,998	100	100	100	100	

1,260 Grm. Schleimsäure lieferten 1,545 Grm. Kohlensäure und 0,545 Wasser, entsprechend einer Zusammensetzung von

33,92 Kohlenstoff
4,82 Wasserstoff
61,06 Sauerstoff

100

wonach sich die Formel 6C + 10H + 8O berechnet, die nämliche, welche Berzelius erhalten hat.

(k) Durch die Analyse des Mannits hat Herr Dr. Oppermann Zahlen erhalten, welche von denen, die von Saussure und Henry gefunden worden sind, wesentlich im Wasserstoffgehalt abweichen, so dafs darnach diese Substanz keineswegs zu denen gerechnet werden dürfte, die Wasserstoff und Sauerstoff in demselben Verhältnifs wie im Wasser enthalten; ich habe mich dieser Widersprüche wegen veranlafst gesehen, die Analyse des Mannits zu wiederholen, der Mannit wurde zu diesem Zwecke aus Manna dargestellt und durch 4maliges Umkrystallisiren mit Weingeist gereinigt, er war blendend weifs, und schmolz bei einer Temperatur einige Grade über 100 zu einer wasserhellen Flüssigkeit, die nach dem Erkalten zu einer seidenglänzenden krystallinischen Masse erstarrte, bei dem Schmelzen verlor er nichts am Gewichte.

1,593 Grm. Mannit lieferten 2,296 Kohlensäure und 1,106 Wasser
1,242 » » » 1,801 » » 0,664 »

Dies gibt für die theoretische Zusammensetzung:

			I. gefunden	II.
6 At. Kohlenstoff	= 458,622	40,0228	39,5986	39,8532
14 » Wasserstoff	= 87,357	7,6234	7,7378	7,7142
6 » Sauerstoff	= 600,000	52,3537	52,4324	52,5480
	1145,979	100	100	100

Allgemeine Bemerkungen zu vorstehenden Formeln.

Ich habe vor allem die Frage zu berühren, ob dasjenige, was wir über die Zusammensetzung der gährungsfähigen Zuckerarten wissen, uns berechtigt, sie als Salze, als Verbindungen von Kohlensäure mit Aetheryloxyd (Aether) und Wasser zu betrachten; ich bin nicht zweifelhaft darüber, dafs dieser Annahme vor jeder andern der Vorzug gebührt; wir können zwar durch unsere gewöhnlichen Mittel,

Digitized by Google

durch Alkalien und Säuren, diese Salze nicht zerlegen, aber wir haben die positive Erfahrung, dafs sie unter gewissen Umständen in die Bestandtheile zerfallen, die wir darin als fertig gebildet voraussetzen.

Diese Verbindungen unterscheiden sich von den anorganischen auf eine ähnliche Art, wie der Organismus der Pflanze von der Krystallform eines Salzes, und wenn auch der Unterschied zwischen beiden letztern gröfser angenommen werden mufs, so hört der erstere deshalb nicht auf, ein Unterschied zu seyn.

Die Untersuchung und Analyse organischer Körper hat, wie es mir scheint, unwiderleglich dargethan, dafs die Körper die Fähigkeit besitzen, sich in allen möglichen Verhältnissen zu verbinden. Die chemischen Proportionen stellen die am häufigsten vorkommenden Fälle dar, sie haben uns mit Gewifsheit die Einheiten kennen gelehrt, welche in die zusammengesetztesten dieser Verbindungen entweder in geraden oder ungeraden Zahlen eingehen. Die Gränzen der Verbindungsfähigkeit anorganischer Körper hängen von den Kräften ab, die Berthollet genau charakterisirt hat: Unauflöslichkeit in den Lösungsmitteln, gröfsere oder geringere Cohäsion der neuen Verbindungen etc. Nur indem wir die eine oder andere dieser Kräfte aufser Wirkung setzen oder umgehen, glückt es uns, mannigfaltigere Verbindungsstufen zweier Körper hervorzubringen. Die Wirkung der Masse bei den chemischen Zersetzungen zeigt uns, dafs die Cohäsionskraft der meisten anorganischen Verbindungen gröfser ist, als ihre Verwandtschaft; wir steigern in diesen Fällen die zerlegende Kraft, indem wir die Masse vermehren, indem wir die Temperatur erhöhen etc.

Die organische Chemie umfafst nun eine Reihe von Verbindungen, in denen die Verwandtschaft jede andere Kraft überwiegt, die wir bei Bildung von Verbindungen oder Zersetzungen in der anorganischen Chemie thätig

Digitized by Google

sehen; aus diesem Grunde können wir sie mit unsern gewöhnlichen Mitteln nicht zerlegen.

Das Asparagin besteht aus Asparaginsäure, Ammoniak und Wasser, der Harnstoff aus Cyansäure, Ammoniak und Wasser, aber Alkalien scheiden daraus das Ammoniak nicht ab, so wie es bei den gewöhnlichen Ammoniaksalzen geschieht. Aether und Zucker sind ganz ähnliche Zusammensetzungen, nur dafs hier die Base eine andere ist. So enthalten der Rohr- und Milchzucker eine gewisse Menge Wasser, aber bei dem einen wird es durch die Wärme gar nicht, bei dem anderen erst bei 180 — 200° abgeschieden.

Wir sind über die wahre Constitution des schwefelsauren Kali's eben so ungewifs, als über die Art, wie die Elemente der Stärke miteinander vereinigt sind. Beide sind, wenn man will, ternäre Verbindungen, wovon aber die eine aus zwei binären dargestellt werden kann, die andere nicht.

Das Verhalten ternärer Verbindungen gegen andere gibt uns in einer Reihe von zusammenhängenden Erscheinungen eine Vorstellung oder ein Bild, wie die Elemente derselben miteinander verbunden sind. Wir finden keinen Widerspruch in der Annahme von binären Verbindungen bei der Bildung und gegenseitigen Zersetzung anorganischer Salze, wir wissen aber niemals mit positiver Gewifsheit, ob diese Annahme der Ausdruck der wahren Zusammensetzung ist.

Wir beobachten in dem Verhalten des Zuckers, des Aethers und seiner Verbindungen eine ganz ähnliche zusammenhängende Reihe von Erscheinungen; von diesen ausgehend müssen wir die Zuckerarten als Salze und den Aether als ein Oxyd betrachten. Wir haben, was den Zucker betrifft, selbst eine Verbindung ganz analoger Art, denn der Cyan- oder cyansaure Aether ist genau zusammengesetzt wie der Traubenzucker, wir haben darin

Cyanäther ist den Zuckerarten ähnlich.

$$= 4\,CyO + 2\,EO + 6\,H_2O$$

$$\text{der Traubenzucker ist} = 4\,CO_2 + 2\,EO + 4\,H_2O$$

Digitized by Google

Wir sehen darin die Kohlensäure durch eine genau entsprechende Menge Cyansäure oder Cyanursäure vertreten, aber der Unterschied des Cyanäthers von den gewöhnlichen Aetherarten ist kaum gröfser, als wie der des Traubenzuckers von denselben Körpern.

Verwandlung des Rohrzuckers.

Der Erfahrung gemäfs verwandelt sich der Rohrzucker in Traubenzucker, wenn er in Wasser gelöst eine gewisse Zeit hindurch einer höheren Temperatur ausgesetzt wird, er nimmt nach der Formel bei dieser Umwandlung 3 Atome Wasser auf.

In der Stärke und dem Milchzucker haben wir keine so sichere Anhaltspunkte, wie bei den Zuckerarten, um sich eine Vorstellung über die Art der Verbindung ihrer Elemente zu machen; es fehlt uns also bei diesen an einer rationellen Formel; über das Atomverhältnifs an und für sich, so wie es die empirische Formel ausdrückt, kann man nicht zweifelhaft seyn.

Verwandl. der Stärke und des Milchzuckers in Traubenzucker.

Beim Kochen der Stärke und des Milchzuckers mit verdünnter Schwefelsäure gehen beide in Traubenzucker über, die Stärke, indem sie 4, der Milchzucker, indem er 2 Atome Wasser aufnimmt.

Verwandl. der Stärke in Milchsäure.

Wir sehen aus der Stärke und aus stärkmehlartigen Produkten eine Säure, die Milchsäure, entstehen, die hauptsächlich einen Bestandtheil thierischer Organismen ausmacht; aber die Zusammensetzung der Milchsäure und der Stärke sind vollkommen gleich, so dafs aus 1 Atom Stärke 1 Atom Milchsäure, ohne Aufnahme und Abgeben irgend eines andern Körpers, entstehen kann.

Verwandl. des Milchzuckers in Schleimsäure.

Wir sehen aus Milchzucker durch Behandlung mit verdünnter Salpetersäure Schleimsäure entstehen, betrachten wir die Zusammensetzung beider, so ergibt sich, dafs der wasserfreie Milchzucker ohne Veränderung (der krystallisirte, indem er 2 At. Wasser abgibt) sich mit Sauerstoff verbindet, er verwandelt sich in Schleimsäure, indem er 3 Atome Sauerstoff aufnimmt. Die Erfahrung ist bekannt,

Digitized by Google

dafs die Ausbeute an Schleimsäure um so reichlicher ausfällt, je weniger man die Temperatur erhöht und je verdünnter man, bis zu einem gewissen Grade, die Salpetersäure nimmt. Es ist schwierig, das Verhältnifs so zu treffen, dafs nicht die entstandene Schleimsäure von der noch freien Salpetersäure in Kohlensäure und Kleesäure zersetzt wird; allein ich habe mich durch einen besonderen Versuch überzeugt, dafs in demselben Verhältnifs, als Kohlensäure gebildet wird, auch auf der andern Seite Kleesäure entsteht, und die Menge der erhaltenen Schleimsäure nimmt zu, im geraden Verhältnifs wie Kleesäure oder Kohlensäure abnehmen. Daraus läfst sich wohl schliefsen, dafs beide letzteren Produkte der Zersetzung der Schleimsäure und nicht der Oxydation des Milchzuckers sind.

Milchsäure u. Schleimsäure sind Oxyde des nämlichen Radikals.

Aus der Zusammensetzung der Milchsäure und Schleimsäure ersieht man ferner, dafs beide nur in dem Atomverhältnifs des Sauerstoffs von einander abweichen, die Schleimsäure enthält 3 Atome Sauerstoff mehr als die Milchsäure, der Kohlenstoff und Wasserstoff ist in beiden gleich.

Der Mannit ist in seiner Zusammensetzung von den Zuckerarten wesentlich verschieden, er enthält mehr Wasserstoff als nöthig wäre, um mit seinem Sauerstoff Wasser zu bilden. Ich habe diesen Körper nur deswegen hier erwähnt, weil Hr. Pelouze die Meinung ausgesprochen hat, dafs er sich bei der sogenannten Schleimgährung möglicherweise aus Traubenzucker erzeugen könne; allein seine Bildung läfst sich nicht erklären, wenn nicht neben Wasserstoffgas, was sich hierbei entwickelt, noch andere sauerstoffreiche Produkte entstehen, die der Beobachtung bis jetzt entgangen sind.

Der Rohrzucker verwandelt sich unter gewissen Umständen in Gummi, die Zusammensetzung beider ist aber, dem Atomverhältnifs nach, vollkommen gleich, so dafs es dazu nur einer Veränderung in der Anordnung der Atome bedarf.

Die Bildung der Schleimsäure aus Milchzucker und Gummi scheint in diesen Körpern ein gemeinschaftliches Radikal anzudeuten.

Das Radikal der Klee- und Kohlensäure ist Kohlenoxyd.

Wenn man das Verhalten des Oxaläthers gegen Ammoniak näher ins Auge faſst, so muſs man, wenn man einigermaſsen Consequenz in den Folgerungen zuläſst, schlieſsen, daſs das Kohlenoxyd das Radikal der Kleesäure ist. Wasserfreie Kleesäure und Ammoniak zerlegen sich wechselsweise in Oxamid und Wasser, hier ist ohnstreitig 1 Atom Sauerstoff eliminirt und durch einen andern Körper vertreten, und wenn wir im Benzamid das Radikal der Benzoesäure annehmen, in Verbindung mit 1 Atom Amid, so ist es klar, daſs in dem Oxamid das Radikal der Kleesäure mit demselben Körper verbunden ist.

Bezeichnet man CO mit R, so ist $2R + O =$ Kleesäure und $R + O$ Kohlensäure.

Wir kennen schon in dem Phosgen eine Verbindung des Radikals mit Chlor, es ist klar, daſs es lediglich von dem Verhältniſs des Chlors abhängt, ob bei Zersetzung dieser Verbindung mit Wasser, Kohlensäure oder Kleesäure entsteht.

Der Umstand, daſs nicht Kohle, sondern Kohlenoxyd das Radikal der Kohlensäure und Kleesäure ist, scheint zu erklären, warum die Verbindungen des Chlors mit Kohlenstoff, mit Wasser zusammengebracht, die Produkte nicht liefern, die man der Natur ihrer Zusammensetzung nach, und nach der Verwandtschaft des Kohlenstoffs und Chlors zu den Bestandtheilen des Wassers zu schlieſsen, erwarten sollte.

Es ist wahrscheinlich, daſs wenn Wein-, Citronen-, Trauben- oder andere organische Säuren, wie Oxalsäure, reducirbar sind, daſs durch Verbindung der Aetherarten, welche diese Säuren bilden, mit Ammoniak Amide ähnlicher Art wie Oxamid entstehen werden, mit Essigäther und Ameisenäther habe ich es vergebens versucht.

Digitized by Google

Theorie der Aetherbildung.

Wenn man den Thatsachen, die wir aus der Einwirkung der Schwefelsäure auf den Alcohol durch die Erfahrung kennen, keine andere Deutung unterlegt, als die sich aus den Versuchen von selbst ergibt, so nimmt die Erklärung von der Bildung des Aethers eine sehr einfache Form an.

Aether wird gebildet, wenn dem Alcohol durch eine mächtige chemische Verwandtschaft Wasser entzogen wird, man ist darüber nie im Zweifel gewesen; Chlorzinn, Chlorphosphor, Phosphorsäure etc. können sich in dieser Wirkung gegenseitig vertreten; allein die Frage über die räthselhafte Mitwirkung der Weinschwefelsäure, so wie über die unverändert fortgehende ätherbildende Eigenschaft einer und derselben Menge Schwefelsäure, ist bis jetzt nicht gelöst. Einige Versuche, die ich über die gegenseitige Einwirkung von Alcohol- und verdünnter Schwefelsäure, so wie über die Temperatur, bei welcher sich Aether bildet, und den Siedepunkt einiger Mischungen von Schwefelsäure und Wasser angestellt habe, scheinen darüber ganz befriedigende Aufschlüsse zu geben.

Ich bin zu dem Resultate gekommen, dafs wenn auch Aether gebildet werden kann, ohne dafs dazu Weinschwefelsäure erforderlich ist, so spielt letztere dennoch bei der gewöhnlichen Aetherbereitung eine sehr wichtige Rolle, denn auf ihrer Bildung und Verhalten beruht einzig und allein die Ursache, dafs die Schwefelsäure ihr Vermögen, Alcohol in Aether zu verwandeln, bis in's Unendliche fortbehält; in Verbindung mit Schwefelsäure, als Weinschwefelsäure, verliert nämlich der Alcohol seine Flüchtigkeit.

Wenn man gleiche Theile Alcohol und Schwefelsäure, mit einander gemischt, der Destillation unterwirft, so fängt die Flüssigkeit bei 120° an zu sieden, es geht Alcohol über, der Siedepunkt steigt schnell bis auf 127° und bei dieser Temperatur destillirt Aether und Weingeist über, von 127°

Digitized by Google

bis 140° destillirt Aether und Wasser; dies dauert, bis die Temperatur der kochenden Mischung auf 160° gestiegen ist, bei diesem Zeitpunkt schwärzt sich das Gemenge und bei 167° bemerkt man die Entwickelung von schwefliger Säure, bei 176 bis 180° entwickelt sich neben Aether und schwefliger Säure eine reichliche Menge von ölbildendem Gas.

Man kann daraus entnehmen, dafs der Temperaturgrad, bei welcher die Aetherbildung vor sich geht, zwischen 124 bis 127° liegt.

Die Weinschwefelsäure ist zusammengesetzt aus Weingeist und Schwefelsäure, der Weingeist ist eine Verbindung von Aether und Wasser. Die Verwandtschaft der Schwefelsäure zu diesen beiden Oxyden ändert sich bei 124 — 127° in der Art, dafs ihre Kraft, Wasser anzuziehen und zurückzuhalten, bei dieser Temperatur gröfser ist, als ihre Verwandtschaft zum Weingeist, oder, was das nämliche ist, der Siedepunkt der entstehenden wasserhaltigen Schwefelsäure ist höher, als die Temperatur, bei welcher Schwefelsäure und Weingeist mit einander zu Weinschwefelsäure verbunden bleiben.

Um über diesen Umstand Gewifsheit zu erhalten, habe ich den Siedepunkt verschiedener Mischungen von Schwefelsäure und Wasser ausgemittelt. Diese Siedepunkte, welche ich sogleich angeben will, sind nicht ganz genau, denn in dem Moment, wo die Mischungen anfangen zu sieden, geht eine gewisse Portion Wasser hinweg, der Siedepunkt steigt sogleich, indem das Verhältnifs der Säure zum Wasser gröfser wird.

Eine Mischung von 1 Atom Schwefelsäurehydrat mit 2 Atomen Wasser, im Ganzen also von

1 At. wasserfreier Schwefelsäure 3 » Wasser	fing an zu sieden bei 163° volles Kochen 170°
1 At. wasserfreier Schwefelsäure 4 » Wasser	136 — 141°
1 At. wasserfreier Schwefelsäure 5 » Wasser	118 — 122°

Verfolgen wir nun den Vorgang der Aetherbildung und wenden wir dazu eine Mischung von 3 At. Schwefelsäurehydrat und 2 At. Alcohol von 85 pCt. an, dies in Gewichten ausgedrückt, gäbe das Verhältnifs von 147 Th. Schwefelsäure und 110 Alcohol. In dem Alcohol von 85 pCt. haben wir ziemlich genau ein Gemenge von 1 Atom Alcohol ($C_4 H_{10} O + H_2 O$) mit 1 At. Wasser.

Wir haben also im Ganzen

3 At. Schwefelsäure

5 At. Wasser { 3 At. Wasser von der Schwefelsäure; 2 » mit dem Alcohol gemengtes Wasser

2 At. Alcohol.

Die Schwefelsäure und der Alcohol zerlegen sich nun auf folgende Art.

Weinschwefelsäure

2 At. Schwefelsäure mit 1 Alcohol

{ 1 At. Schwefelsäure; 4 » Wasser; 1 Wasser; 1 At. Alcohol } freier Alcohol von 85 pCt.

Wir haben hier vorausgesetzt, dafs $\frac{2}{3}$ der Schwefelsäure Weinschwefelsäure bilden, während $\frac{1}{3}$ sich des Wassers bemächtigt; eine Voraussetzung, die mit der Erfahrung übereinstimmt; wir nehmen ferner an, dafs 1 At. Alcohol unverbunden in der Mischung enthalten ist, dafs aber das Atom Wasser, was er als beigemengtes Wasser enthält, von der gebildeten Weinschwefelsäure als Hydratwasser in Beschlag genommen wird; diese Säure im wasserfreien Zustande in der Mischung anzunehmen, läfst sich durch keinen Grund rechtfertigen. Man wird übrigens sogleich sehen, dafs, welcher Meinung man auch dieses Wassers wegen seyn mag, die Theorie der Aetherbildung selbst hierdurch nicht geändert wird.

Digitized by Google

Die angegebene Mischung kommt bei 130° in's Sieden, und entwickelt reinen Aether und sehr wenig Alcohol. Bei dieser Temperatur kocht die in der Mischung enthaltene wasserhaltige Schwefelsäure *nicht*, es kann kein Wasser oder nur eine geringe, der Tension der mit 4 At. Wasser verbundenen Schwefelsäure entsprechende Menge übergehen. In demselben Grade aber, wie Aether übergeht, steigt die Temperatur und in einem gewissen Zeitpunkt erreicht diese den Siedepunkt der verdünnten Schwefelsäure, es geht alsdann mit dem Aether Wasser über.

Wenn aber Wasser und Aether im Entstehungsmomente mit einander zusammentreffen, so verbinden sich beide zu Weingeist; in dem gleichzeitigen Uebergehen von Wasser und Aether liegt also hier ein Widerspruch; es ist klar, dafs in demselben Moment, wo sich in der Mischung Aether gebildet hat, nicht gleichzeitig Wasserdampf entstehen kann. Die Ursache liegt ganz nahe. Denken wir uns in der Flüssigkeit irgend eine Stelle, wo Aether frei wird, so haben wir in der unmittelbarsten Umgebung des Aethers Schwefelsäurehydrat, welches auf den Aether nicht wirkt. An dem Ort in der Flüssigkeit, wo die Weinschwefelsäure sich zerlegt, entsteht in einem und demselben Zeittheilchen Aether und Schwefelsäurehydrat, welches letztere erst bei 316° siedet, und die bei der Temperatur der kochenden Mischung kein Wasser abgibt, sondern sich im Gegentheil alles freien oder gebundenen Wassers in der Umgebung mit grofser Kraft zu bemächtigen sucht; an dieser Stelle kann sich also kein Wasserdampf bilden; dieser entsteht erst dann, wenn der Aetherdampf, welcher die Temperatur besitzt, bei welcher die in der Mischung enthaltene verdünnte Schwefelsäure siedet, durch diese Flüssigkeit in die Höhe steigt.

Aus diesem Grunde mufs die Aethermischung bei der Bereitung des Aethers fortwährend und so stark als möglich sieden, denn im entgegengesetzten Fall bildet sich kein Aether.

Digitized by Google

Die Temperatur der Aethermischung steigt fortwährend bis auf 167°, und bei diesem Wärmegrad tritt erst Zersetzung ein.

Das Steigen der Temperatur läfst sich leicht erklären, wenn man beachtet, dafs nach Maafsgabe als auf der einen Seite Aether hinweggegangen ist, auf der andern Schwefelsäurehydrat entsteht, das sich in den Wassergehalt der übrigen Schwefelsäure theilt; es entsteht immer concentrirtere Schwefelsäure, deren Siedepunkt fortwährend zunimmt.

Denken wir uns die Hälfte der Weinschwefelsäure zerlegt und setzen wir voraus, dafs kein Wasser weggegangen sey, so haben wir das erste Schema in folgendes zu verändern.

Weinschwefelsäure

1 At. Schwefelsäure + ½ Alcohol

+ ½ Wasser

2 At. Schwefelsäure
5 » Wasser

+ 1 At. Alcohol

} freier Alcohol

Wir hätten demnach in der Mischung 5 Atome Wasser + ½ Atom, welches letztere von dem in Aether und Wasser zerlegten Alcohol herstammt.

Aus den früher angeführten Versuchen ergibt sich aber, dafs eine mit 3 Atomen Wasser verdünnte Schwefelsäure erst bei einer Temperatur von 163° siedet; man kann, ohne einen grofsen Fehler zu begehen, schliefsen, dafs bei anfangender Zersetzung des Aethergemisches bei 167 — 180° Weinschwefelsäure auf der einen Seite und kochende Schwefelsäure mit 2 Atomen Wasser gegenseitig auf einander wirken.

Ich habe in der Betrachtung der Aetherbildung in dem gegebenen Beispiel die Hälfte des verwendeten Alcohols (1 Atom) als ganz unthätig angenommen, es geschah nur

aus dem Grunde, um die Erklärung nicht zu compliciren, denn dieser Alcohol tritt fortwährend in Wechselwirkung mit der Schwefelsäure und liefert für seinen Theil eine gleiche Menge Aether.

Es ist mir auffallend vorgekommen, dafs eine Mischung von gleichen Gewichtstheilen Weingeist von 85 pCt. und Schwefelsäure, worin also 2 Atome Alcohol mehr vorhanden sind als nöthig wäre, um mit aller Schwefelsäure Weinschwefelsäure zu bilden, demohngeachtet erst bei 112 bis 124° ins Sieden kam, während, wenn der Alcohol unverbunden in dem Gemisch enthalten gewesen wäre, der Siedepunkt niedriger als 100° hätte seyn müssen: Es ging nämlich daraus hervor, dafs nicht allein concentrirte Schwefelsäure, sondern auch eine ziemlich wasserhaltende, die Fähigkeit besitzen müsse, bei irgend einer Temperatur Weinschwefelsäure zu erzeugen. Dieser Vermuthung entsprach der Versuch vollkommen.

Es wurde zu Mischungen von 49 Grm. Schwefelsäurehydrat und 18 Grm. Wasser (1 At. wasserfreie Säure auf 3 At. Wasser), von 49 Grm. Schwefelsäure und 27 Grm. Wasser (1 At. wasserfreie Säure auf 4 At. Wasser) zu jeder eine unbestimmte Quantität Alcohol zugesetzt, bei gewöhnlicher Temperatur entstand keine Weinschwefelsäure, wurde die Mischung aber bis zum Sieden erhitzt und mit kohlensaurem Baryt alsdann neutralisirt, so zeigte es sich, dafs die Flüssigkeit eine reichliche Menge weinschwefelsauren Baryt enthielt, dessen Menge in beiden Mischungen von der Quantität kaum verschieden war, welche durch concentrirte Schwefelsäure und Alcohol erhalten wird.

Wenn aber, so wie in diesen Versuchen, eine mit 4 At. Wasser verbundene Schwefelsäure, mit Weingeist erhitzt, Weinschwefelsäure bilden kann, so ist ganz klar, dafs auf der andern Seite eine gewisse Portion verdünnte Schwefelsäure entstanden seyn mufs, welche mehr wie 4 Atome Wasser enthält. Nehmen wir an, es sey Schwefelsäure mit

Digitized by Google

5 At. Wasser entstanden, so wird ein solches Gemisch bei 118 — 120° sieden, bei einer Temperatur, bei welcher die Weinschwefelsäure sich noch nicht zerlegt.

Es wird bei fortgesetztem Sieden nur Wasser und überschüssiger Alcohol übergehen, und dies wird so lange dauern, bis die Schwefelsäure 1 Atom Wasser verloren hat, so dafs jetzt in der Mischung Schwefelsäure mit 4 At. Wasser enthalten ist, welche erst bei 136 — 141° siedet. Von diesem Zeitpunkte an, oder richtiger, von dem Punkte an, wo die Mischung eine Temperatur von 124 — 127° annimmt, geht kein Wasser mehr über, sondern Aether. Bei höherer Temperatur kommt mit dem Aether wieder Wasser, bis dafs zuletzt Zersetzung eintritt.

Aus dem Verhalten des Weingeistes zu Schwefelsäure, die mit 3 und 4 Atomen Wasser verbunden ist, ergibt sich nun die Ursache, warum in einer Mischung von Weingeist mit concentrirter Schwefelsäure die Menge von Weinschwefelsäure zunimmt, wenn sie bis zum Sieden oder bis zu einem gewissen Grade erhitzt wird.

Bei der Mischung von concentrirter Schwefelsäure mit Alcohol von 85 pCt. und zwar mit überschüssigem Alcohol entsteht einestheils Weinschwefelsäure und auf der andern Seite wasserhaltige Schwefelsäure mit 3 oder 4 At. Wasser, bei dem Erhitzen der Mischung bis zum Sieden entsteht durch die Einwirkung des überschüssigen Alcohols auf die vorhandene wasserhaltige Schwefelsäure eine neue Quantität Weinschwefelsäure, das hierdurch abgeschiedene Wasser tritt entweder an die Schwefelsäure mit 4 At. Wasser oder wird von der Weinschwefelsäure als Hydratwasser in Beschlag genommen. Die Mischung werde nun fortwährend im Sieden erhalten, so ist klar, dafs bei jeder Portion Aether, die weggeht, eine entsprechende Menge Schwefelsäurehydrat frei wird, die sich in das Wasser der verdünnten Schwefelsäure theilt, und diese, welche mehr wie 4 Atome Wasser enthielt, in Schwefelsäure mit 3 oder 4 At. Wasser zurück-

führt, mit der letzteren kommt aber fortwährend der freie Alcohol in Berührung und es entsteht auf Kosten desselben wieder eine entsprechende Menge Weinschwefelsäure, so dafs nach und nach aller freie Alcohol in Aether verwandelt wird.

Es versteht sich von selbst, dafs bei einem überwiegenden Verhältnifs von Alcohol der Siedepunkt der Mischung abnimmt und dafs zuerst der Ueberschufs desselben unverändert, alsdann Wasser und zuletzt Aether destillirt; so lange blos Alcohol und Wasser übergeht, steigt der Siedepunkt der Mischung nicht höher als 100 bis 118°, bei welcher Temperatur noch kein Aether gebildet wird.

Es bedarf nun, wie ich glaube, keiner besonderen Erläuterung mehr hinsichtlich desjenigen Verfahrens zur Darstellung des Aethers, bei welchem in die kochende Aethermischung fortwährend Alcohol nachfliefst, denn die Erklärung fällt mit der vorhergehenden zusammen, wo in dieser Mischung freier Alcohol vorausgesetzt wurde, das ursprüngliche Verhältnifs bleibt nämlich ungeändert. Wenn man so viel Schwefelsäure mit Alcohol mischt, dafs in der Mischung ein Theil der Schwefelsäure mit weniger als 3 At. Wasser verbunden ist, z. B. bei einem Verhältnifs von 5 At. Schwefelsäure (4 Theile) auf 1 At. Alcohol (1 Gewichtstheil), so steigt die Temperatur der Mischung beim Sieden bis auf 170 — 180°, und durch die gegenseitige Einwirkung des in der Weinschwefelsäure enthaltenen Alcohols auf die Schwefelsäure entsteht ölbildendes Gas und schweflige Säure.

Es ist im Grunde gleichgültig, welches Verhältnifs Schwefelsäure und Alcohol genommen wird; nur ein Ueberschufs von Schwefelsäure kann hier schaden. Wenn die Mischung eine Zeitlang im Kochen war, so destillirt der Ueberschufs von Wasser und Alcohol zuerst und in dem Moment, wo Aether erscheint, enthält die Mischung neben Weinschwefelsäure, Schwefelsäure, die mit 4 At. Wasser verbunden ist.

Digitized by Google

Ich habe übrigens kaum zu berühren, dafs derjenige Körper, den wir schwefelsaures Weinöl nennen, eine neue und gründliche Untersuchung verlangt, in jedem Fall ist es ein Zersetzungsprodukt des Alcohols.

Das gewöhnliche Weinöl, was den Aether begleitet, scheint mehr vom Fuselöl des Weingeistes herzustammen, als vom Weingeist selbst; es bietet, was seine Eigenschaften und Zusammensetzung betrifft, so viel Verschiedenheiten von dem flüssigen Kohlenwasserstoff aus dem sogenannten schwefelsauren Weinöl (durch trockene Destillation von weinschwefelsaurem Kalk erhalten) dar, dafs sie kaum mit einander verwechselt werden können.

Ueber das Benzol und die Säuren der Oel- und Talgarten,

von

E. Mitscherlich.

Von dem Verfasser gütigst mitgetheilt; mit Anmerkungen und einem Nachtrag von *J. L.*

Es konnte auffallend erscheinen, dafs die Entdeckung des Cyan nicht schon lange Versuche veranlafst hat, ein ähnliches Radikal bei vielen andern Verbindungen, welche Kohlenstoff, Stickstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten, aufzusuchen. (1) Die unermüdete Sorgfalt, welche Dumas,

(1). Man mufs diesen Satz auf folgende Weise verstehen. „„ Die Entdeckung des Cyans hat schon längst Veranlassung zu Versuchen gegeben, um ähnliche Radikale bei vielen andern Verbindungen, welche Kohlenstoff, Stickstoff, Wasser-

Digitized by Google

Liebig und Wöhler auf diese Art von Untersuchungen verwandt haben, und die grofse Anzahl von Analysen, zu welchen sie dadurch veranlafst worden sind, zeigen jetzt hinreichend, mit welcher grofsen Schwierigkeit die Entdeckung ähnlicher Radikale und der Beweis ihrer Existenz verbunden ist. Zwei Verbindungen ist man, nach den bisher angestellten Versuchen, berechtigt als in ihren Verbindungen dem Cyan ähnlich anzusehen (2): das Benzoyl und das Camphogen. (3) Die Zusammensetzung beider Radikale ist

---

stoff und Sauerstoff enthalten, aufzusuchen; es kann aber nicht auffallend erscheinen, dafs bis jetzt nur wenige Radikale organischer Verbindungen dargestellt worden sind, weil die Fortschritte in der organischen Chemie erst von jetzt an Erfolg in dergleichen Forschungen versprechen, wo man den Weg einigermafsen geebnet findet. Herr Prof. Mitscherlich meint sicher nicht, dafs er der einzige wäre, der zu dergleichen Versuchen gekommen ist; er will gewifs nur sagen, dafs es in dieser Arbeit das erstemal ist, wo seine ausgezeichneten Talente der organischen Chemie neue Bereicherungen versprechen "".

(2). Dieser Satz soll wohl heifsen: „Zwei Verbindungen ist man nach den bisher angestellten Versuchen berechtigt, als organische Radikale, obgleich in den meisten ihrer Verbindungen dem Cyan sehr unähnlich, anzusehen "".

(3). Unsere Leser dürften vielleicht vermuthen, dafs während der Zeit, wo Herr Dumas seine Idee über Camphogen aufgestellt und wieder zurückgenommen hat und nach der Bekanntmachung der Abhandlung der Herren Blanchet und Sell, ein neues Camphogen entdeckt worden wäre, was wir ihnen vorenthalten hätten, da Herr Prof. Mitscherlich hier die positive Existenz eines Camphogens erwähnt. Dem ist aber nicht also. Herr Prof. Mitscherlich meint damit noch das alte Camphogen, von dem es jetzt 6 Arten gibt: 1) Terpentinöl (Dumas, Blanchet und Sell), 2) Citronenöl (Dumas, B. u. S.), 3) Copaivaöl (Blanchet), 4) Wachholderbeerenöl (Blanchet), 5) indifferentes Nelkenöl (Ettling), 6) indifferentes

Digitized by Google

jedoch so complicirt, und die Zusammensetzung anderer Verbindungen derselben Elemente, welche die Annahme eines Radikals weniger zulassen, berechtigen zu der Vermuthung, dafs man, wenn man noch andere analoge Erscheinungen, als die, welche das Cyan darbietet, aus den unorganischen Verbindungen, welche vermittelst des animalischen oder vegetabilischen Lebensprocesses gebildet werden, aufzusuchen versucht, einfache Erklärungen erhalten könne. So schien es mir vor längerer Zeit nicht unwahrscheinlich, dafs auf eine ähnliche Weise, wie die Cyanwasserstoffsäure in einer grofsen Anzahl ihrer Verbindungen und Zersetzungen Cyanmetalle mit sich nimmt, ohne dafs durch das mit ihr verbundene Cyanmetall die Quantität der Substanz, womit sie sich verbindet oder welche sie zersetzt, verschieden ist, auch andere indifferente Substanzen mit anderen Säuren auf ähnliche Weise verbunden vorkommen können. Ein interessantes Beispiel dieser Art liefert die von Berzelius entdeckte Indigblauschwefelsäure und Indigblauunterschwefelsäure. In dieser Säure ist eine solche indifferente Substanz mit der Schwefelsäure und Unterschwefelsäure verbun-

---

Baldrianöl (Ettling), ferner Kautschuck, das dieselbe Zusammensetzung haben soll; da man nun durchaus nicht weifs, welches von diesen 6, zu denen noch einige hinzukommen können, das wahre kampherbildende Camphogen ist, da es ferner noch sehr in Frage steht, ob der Kampher in der That ein Oxyd ist oder nicht, und diese Thatsachen noch vor dem Abdruck seiner Abhandlung Herrn Prof. Mitscherlich eben so gut bekannt waren als uns, so läfst sich seine Anführung eines Camphogens unter den aufgefundenen organischen Radikalen nur als deutsche Courtoisie betrachten. Wer möchte sich übrigens jetzt noch mit der Cultur einer Pflanze beschäftigen, deren Blüthe und Frucht noch vor ihrer Entwickelung schon als fremdes Eigenthum in Beschlag genommen und andern zugesprochen ist.

den, ohne dafs die Sättigungscapacität der Säuren dadurch verändert wird. (4)

Einige glückliche Versuche, welche ich mit den Säuren, die aus den Talg- und Oelarten entstehen, und mit den Substanzen, welche mit diesen grofse Aehnlichkeit haben,

---

(4). Man mufs diesen Satz auf folgende Art umkehren: „Die Entdeckung der Indigblauschwefelsäure gibt der Vermuthung Raum, dafs, so wie hier die Schwefelsäure mit einer organischen Substanz verbunden ist, ohne dafs ihre Sättigungscapacität verändert wird, manche organische Säuren auf eine ähnliche Art aus einer bekannten Säure und einer indifferenten Substanz zusammengesetzt seyn können. Diese Vermuthung wird wahrscheinlich, und der Weg, sie zu realisiren, wird angedeutet, wenn man das Verhalten der Essigsäure in dem essigsauren Baryt in Erwägung zieht; man weifs, dafs dieses Salz, trocken erhitzt, sich zerlegt in Kohlensäure und Essiggeist (ein Versuch, den ich gemeinschaftlich mit Herrn Prof. Mitscherlich in seinem Laboratorium zu wiederholen das Vergnügen hatte). In der That läfst sich die Essigsäure als kohlensaurer Essiggeist betrachten, als eine Verbindung, in welcher der letztere die indifferente Substanz repräsentirt und worin die Sättigungscapacität der Kohlensäure unverändert ist.

In den Verbindungen der Cyanwasserstoffsäure mit Cyanmetallen sehen wir etwas ganz ähnliches, wir sehen hier die Säure mit einem indifferenten Körper verbunden, der sie nicht hindert, eine eben so grofse Menge irgend einer Base aufzunehmen, als vorher unverbunden; allein die Ursache davon ist eine andere. Die Cyanwasserstoffsäure kann ihre Eigenschaften als Säure nur durch ihre Zersetzung verlieren, nur dann, wenn sie mit einem Körper zusammen kommt, einem Oxyd z. B., dessen Sauerstoff ihren Wasserstoff in Beschlag nimmt; die Cyanmetalle zerlegen aber die Cyanwasserstoffsäure bekanntlich nicht, und das Oxyd, was der Verbindung beider zugesetzt wird, findet die Quantität Wasserstoff in der Säure unverkürzt vor, die es zu seiner Reduction, d. h. zur Neutralisation der Wasserstoffsäure bedarf. Aus diesem Grunde haben diese Verbindungen der Cyanwasserstoffsäure mit der Indigblauschwefelsäure nur scheinbare Aehnlichkeit.

Digitized by Google

angestellt habe, scheinen diese Vermuthung zu bestätigen; die grofse Ausdehnung jedoch, welche eine solche Untersuchung nothwendig macht, erlaubt nur nach und nach die erhaltenen Thatsachen bekannt zu machen. In dieser ersten Abhandlung will ich eine der schönsten Zerlegungen dieser Art, die der Benzoësäure nämlich, anführen.

Das Benzol (Benzin). (5)

Mengt man Benzoësäure mit einer starken Base, wovon man mehr nimmt als hinreichend ist um die doppelte Menge Benzoësäure zu sättigen, mengt man z. B. 1 Th. Benzoësäure mit 3 Th. gelöschter Kalkerde, und unterwirft das Gemenge der Destillation, so geht zuerst Wasser und zuletzt eine dünnflüssige ölartige Flüssigkeit über, welche auf dem Wasser schwimmt. Wenn man das Gemenge sehr langsam erwärmt, so ist der Rückstand in der Retorte vollkommen farblos, und läfst beim Auflösen in Säure, wobei sich Kohlensäure entwickelt, keine Spur eines Rückstandes zurück; die Auflösung in der Säure ist farblos, und es wird keine Gasart bei der Destillation entwickelt. Die Benzoësäure zerlegt sich also in Kohlensäure und in die ölartige Flüssigkeit. Die ölartige Flüssigkeit kann man vom Wasser

---

(5). Wir haben den Namen Benz*in*, womit Herr Professor Mitscherlich das brenzliche Oel bezeichnet hat, welches durch trockene Destillation von benzoesaurem Kalk gebildet wird, in Benz*ol* verändert, weil die Endung auf *in* zu sehr an Strichnin, Chinin etc. erinnert, an Körper, mit denen es nicht die geringste Aehnlichkeit besitzt, und die Endung auf *ol* die Eigenschaften desselben und seine Entstehung viel schärfer bezeichnet. Am besten wäre es freilich gewesen, wenn diesem Körper der Name geblieben wäre, mit dem es der Entdecker desselben, Faraday, bezeichnet hat, da es mit der Benzoesäure und den Benzoylverbindungen in keiner näheren Beziehung steht, als mit Thran oder Steinkohlen, aus denen es ebenfalls erhalten werden kann.

vollständig trennen, wenn man sie mit der Pipette abnimmt, dann mit etwas Kali schüttelt und destillirt. Läfst man Kalium lange Zeit mit dieser Flüssigkeit in Berührung, oder destillirt man sie damit, so bleibt die Oberfläche des Kaliums metallisch glänzend, so dafs sie also keinen Sauerstoff enthält. Da diese Flüssigkeit aus der Benzoësäure gewonnen wird, und wahrscheinlich mit den Benzoylverbindungen im Zusammenhang steht, so gibt man ihr am besten den Namen Benzol, da der Name Benzoïn schon für die mit dem Bittermandelöl isomerische Verbindung von Liebig und Wöhler gewählt worden ist.

Das Benzol ist klar, farblos, von einem eigenthümlichen Geruch, von 0,85 specifischem Gewicht, es kocht bei 86°, in Eis gestellt wird es fest und bildet eine krystallinische Masse, welche bei 7° flüssig wird, es ist leicht löslich in Alkohol und Aether, in Wasser nur sehr wenig, doch in solcher Menge, dafs das Wasser stark darnach riecht.

In Schwefelsäure löst es sich nicht auf und wird nicht davon verändert, man kann es damit destilliren; eben so verhalten sich Chlorwasserstoffsäure und andere starke Säuren.

In eine Flasche mit Chlor gegossen, findet ohne Sonnenlicht nur eine geringe Einwirkung statt, dem Sonnenlicht ausgesetzt, bilden sich sogleich dichte Nebel, Chlorwasserstoffsäure, eine krystallinische und eine zähe Substanz; diese beiden Substanzen backen zusammen, und lassen sich daher leicht aus den Gefäfsen herausnehmen, und mit Wasser reinigen. Die zähe Substanz ist leicht in Aether löslich, die feste viel weniger; löst man daher das Ganze in Aether auf, so krystallisirt die feste heraus; diese zeichnet sich durch einen eigenthümlichen Geruch aus, verflüchtigt sich erst bei einer erhöhten Temperatur, und läfst sich alsdann unverändert überdestilliren. Mit Barythydrat gemengt, bildet sich Chlorbaryum, und eine ölartige Flüssigkeit, welche schwerer ist als Wasser, geht über. Ich werde auf diese Verbindungen in einer anderen Abhandlung zurückkommen.

Digitized by Google

Brom zersetzt gleichfalls das Benzol. Iod löst sich etwas darin auf, ohne es zu zersetzen.

Die Untersuchung des Benzols gab folgende Resultate.

An Benzol wurde angewandt		0,3055 Grm.
An Kohlensäure wurde erhalten	1,0225 Grm. =	0,28297 Kohlenstoff.
An Wasser wurde erhalten	0,214 Grm. =	0,0257 Wasserstoff.

100 Theile Benzol bestehen nach der Analyse folglich aus:

92,62 Kohlenstoff
7,76 Wasserstoff
100,38.

Die Analyse gibt einen unbedeutenden Ueberschufs; Sauerstoff ist im Benzol also nicht enthalten. Besteht das Benzol aus gleichen Maafsen Kohlenstoffgas und Wasserstoffgas, so enthält es in 100 Theilen:

92,46 Kohlenstoff
7,54 Wasserstoff.

Die Untersuchung selbst stimmt mit diesem Resultat, welches aufserdem durch andere Thatsachen, besonders durch die Bildung des Benzols bestätigt wird, so genau überein, dafs diese Zusammensetzung als die richtige angenommen werden mufs.

Die Bestimmung des specifischen Gewichts des Benzols gab folgendes Resultat.

Das Rohr wurde zugeschmolzen bei	752^{mm},6	corr. B.
Das Rohr mit dem Benzol wog bei 752^{mm},6 corr. B. und 15½° T.	74,1085	Grm.
Das Rohr mit Wasser von 15° gefüllt	381,95	Grm.
Das Rohr mit trockner Luft	73,679	Grm.
An Luft war zurückgeblieben	0,1	C. C.
Temperatur des kochenden Wasser	99¾	

Nach diesem Versuch beträgt das specifische Gewicht des Benzolgases 2,77.

Digitized by Google

Aus der Analyse und dem specifischen Gewicht folgt, dafs

1 M. Benzolgas 2,7378 = 3 M. Kohlenstoffgas = 3 . 0,8437 = 2,5314
3 M. Wasserstoffgas = 3 . 0,0688 = 0,2064

Vergleicht man die Zusammensetzung und die Eigenschaften des Benzols mit dem Bicarburet of Hydrogen von Faraday (mit der festen Substanz, welche Faraday in dem comprimirten Oelgase entdeckte), so wird man finden, dafs beide Substanzen identisch sind.

Es entsteht nun die wichtige Frage: in welchem Verhältnifs das Benzol zur Benzoësäure und zu den Benzoylverbindungen steht.

Zieht man von den Bestandtheilen der krystallisirten Benzoësäure, so wie diese durch Liebig und Wöhler gefunden worden sind, so viel Kohlensäure ab, dafs der ganze Sauerstoffgehalt der Benzoësäure sich mit Kohle verbindet, so erhält man Benzol und Kohlensäure, ohne dafs ein anderes Produkt dabei gebildet werden kann.

Kr. Benzoësäure =	14 M. Kohlenstffg.	12 M. Wasserstffg.	4 M. Sauerstffg.
Kohlensäure =	2 M. Kohlenstffg.		4 M. Sauerstffg.
Benzol =	12 M. Kohlenstffg.	12 M. Wasserstffg.	

Da die auf diese Weise gebildete Kohlensäure doppelt so viel an Basis sättigt als die Benzoësäure, so ersieht man leicht, wefswegen man einen Ueberschufs von Basis bei der Zersetzung anwenden mufs.

Die Bestimmung des specifischen Gewichts der gasförmigen Benzoësäure gab folgendes Resultat.

Das Rohr wurde geschmolzen bei	751mm,6	corr. B.
Das Rohr mit Benzoësäure und Luft wog	63,725	Grm.
Das Rohr mit Luft	62,7905	Grm.
Inhalt des Rohrs an Wasser	339,95	Grm.
Corrigirte Temperatur des Metallbades	269°	

Da ein grofser Ueberschufs von Benzoësäure angewandt worden war, so wurde die zurückgebliebene Luft ver-

Digitized by Google

nachlässigt, und das Rohr gleich nach dem Versuch geöffnet.

Das specifische Gewicht der gasförmigen Benzoësäure beträgt nach diesem Versuch:

4,27.

Es ist folglich nach diesem Versuch und nach der Zusammensetzung:

1 M. gasförmiger Benzoësäure (4,2623) = 1 M. Benzol 2,7437-8
1 M. Kohlensäure 1,5245

Sehr interessant ist das Verhalten der Salpetersäure gegen Benzol. Diluirte Salpetersäure wirkt so wenig darauf, dafs Benzol, damit destillirt, unverändert übergeht; mit rauchender Salpetersäure gemischt, findet in der Kälte wenig Einwirkung statt, kocht man es aber damit, so löst es sich allmählig darin auf; setzt man zu der Auflösung Wasser hinzu, so scheidet sich, wenn die Auflösung diluirt wird, ein ölartiger Körper aus, welcher zu Boden fällt und viele Aehnlichkeit mit dem Bittermandelöl besitzt; ich werde in der Fortsetzung dieser Abhandlung darauf zurückkommen.

Das Bittermandelöl kann man, nach der Analyse von Liebig und Wöhler, aus einem Maafs Benzol und einem Maafs Kohlenoxyd zusammengesetzt ansehen, und das Benzamid aus Benzol und einer Verbindung von 2 Kohlenstoff, 2 Wasserstoff, 2 Stickstoff und 2 Sauerstoff, welche schon als isolirte Verbindung von Wöhler und Liebig dargestellt worden ist.

Eine solche einfache Zusammensetzung läfst sich nicht in den Verbindungen des Chlors, Broms, Iods, Schwefels und Cyans mit dem Benzoyl annehmen, weil in diesen Verbindungen weniger Wasserstoff enthalten ist; sollte jedoch der Fall möglich seyn, dafs bei der Bildung des Chlorbenzoyls u. s. w. die Chlorwasserstoffsäure durch Zersetzung von beigemengtem Wasser entstanden wäre, so würden diese Verbindungen als aus Benzol und einer Verbindung von 2 Kohle, 3 Sauerstoff, 2 Chlor u. s. w. anzusehen seyn;

dagegen sprechen jedoch die Versuche von Wöhler und Liebig. Auch müfste zum benzoësauren Silberoxyd noch eine Proportion Wasser hinzukommen, um diese Ansicht zu rechtfertigen. Für dies Silbersalz könnte man jedoch die Erklärung noch von der des citronensauren Silberoxyds abhängig machen.

Nachtrag der Redaction.

Die Art der Zerlegung der Benzoesäure, vollkommen entsprechend der oben erwähnten Zersetzung der Essigsäure, ist ohnstreitig sehr interessant; überdies sind die Resultate dieser Zerlegung schon den 21. Oct. 1833 der Akademie in Paris mitgetheilt worden (le Tems 23. Oct.), wir geben davon eine getreue Uebersetzung: »»Herr Peligot theilt »»einige Resultate mit, welche von ihm vermittelst benzoe»»saurem Kalk erhalten worden sind. Wenn man dieses »»Salz in einer Retorte destillirt, so erhält man im Rück»»stand kohlensauren Kalk und als Produkt der Destillation »»einen öligen Körper von verwickelter Zusammensetzung.

»»Die Rectification dieses Oels im Wasserbade gibt einen »»flüssigen Kohlenwasserstoff, leichter als Wasser, von an»»genehmen Geruch, welcher an den der Mandeln erinnert. »»Dieses Oel kocht bei 85°, seine Zusammensetzung ist »»$C^3 H^3$. Es ist isomerisch mit dem Doppelt-Kohlenwasser»»stoff, den Faraday als Produkt der Destillation erhal»»ten hat.

»»Wenn man die Hitze steigert, so erhält man bald ein »»anderes öliges Produkt, begleitet von einer weifsen Ma»»terie, die sich zum Theil beim Erkalten abscheidet. Dieser »»Körper ist Naphthalin.

»»Derselbe Brief an die Akademie enthält die Angabe »»folgender Thatsache: Man weifs, dafs das Amygdalin, mit »»Salpetersäure behandelt, sich zum Theil in Benzoesäure

Digitized by Google

»»verwandelt, aber vor der Bildung dieser Säure destillirt »»Bittermandelöl über, welches alle Eigenschaften besitzt, »»die man an ihm kennt.««

Wir entnehmen ferner aus dem 3osten Band der Annales de chimie p. 273. von Faraday's Beschreibung des Doppelt-Kohlenwasserstoffs.

»Der Doppelt-Kohlenwasserstoff zeigt sich als eine durch»sichtige, farblose Flüssigkeit, von einem Geruch, der dem »Oelgas und dem der Mandeln ähnlich ist. Sein specifisches »Gewicht ist bei 15°,5 = 0,85. — Bei 0° krystallisirt er »und zeigt auf den Gefäfswänden dendritische Formen. »Bringt man in Wasser von 0° dünne Streifen Doppelt»Kohlenwasserstoff, und erhöht langsam die Temperatur, so »findet man seinen Schmelzpunkt bei 5°,5, aber einmal flüssig »geworden kann er, ohne zu gestehen, weit unter dieser »Temperatur abgekühlt werden. Beim Krystallisiren verwan»delt er sein Volumen auf eine ungewöhnliche Art, denn »9 Vol. werden dabei zu 8; in diesem Zustande ist sein »spec. Gewicht 0,956. Bei — 18° ist er durchsichtig, zer»brechlich, pulvrig und von der Härte des weifsen Zuckers. »Der Doppelt-Kohlenwasserstoff verdunstet völlig an der »Luft. Sein Siedepunkt ist in Glasgefäfsen 85,5°. Das spec. »Gewicht seines Dampfes ist etwa 4omal gröfser als das »des Wasserstoffs (= 2,73477, die Luft = 1), er leitet »nicht die Electricität. Das Chlor besitzt im Dunkeln keine »Einwirkung auf diesen Körper, in dem Sonnenlichte hin»gegen bilden sich sogleich dicke weifse Dämpfe, ohne dafs »die Temperatur sich sehr erhöht. Man erhält viel Chlorwas»serstoffsäure und zwei Substanzen, von denen die eine fest »und krystallisirt, die andere eine dicke schwere Flüssig»keit darstellt. Beide sind in Wasser nicht löslich, die »flüssige Substanz leicht, die feste schwerer. Diese Körper »scheinen dreifache Verbindungen von Chlor, Kohlenstoff »und Wasserstoff zu seyn. Das Iod, Kalium und die Alkalien

»sind ohne Wirkung auf den Doppelt-Kohlenwasserstoff. »Salpetersäure greift ihn langsam an, es scheint sich dabei »Blausäure zu bilden. Die Schwefelsäure mit Doppelt-»Kohlenwasserstoff gemengt, hat nur eine geringe Wirkung »auf ihn, es entwickelt sich keine Wärme, die Mischung »schwärzt sich nicht und es bildet sich keine schweflige »Säure, aber die Schwefelsäure nimmt eine gelbe Farbe an »und man sieht eine farblose Flüssigkeit darauf schwimmen, »welche das Resultat der Einwirkung beider zu seyn scheint, »sie wurde weder von Wasser noch von einer gröfseren »Quantität Schwefelsäure angegriffen und wurde bei + 1° »fest. Sie war leichter als Wasser, löslich in Alcohol, aus »welchem sie durch wenig Wasser niedergeschlagen wurde, »durch eine gröfsere Menge löste sich das Niedergefallene »gänzlich wieder auf.«

Aus dem Vorhergehenden ergibt sich, dafs die Versuche des Hrn. Prof. Mitscherlich unsere Kenntnifs von diesem interessanten Körper in der Folge sehr erweitern werden, er hat ihnen vorläufig eine Art von ultraliberalem Radikalgewand (wenn man so sagen kann) umgehängt, wodurch sie allerdings an Interesse gewinnen.

Es ist von Wichtigkeit bei jeder neuen Lehre alle Seiten, die sie darbieten kann, zu beleuchten, um ihren möglichen Nutzen so sehr als möglich auszudehnen. Es scheint nun, dafs wenn der Weg, den Herr Prof. Mitscherlich betreten hat, zur Entdeckung von organischen Radikalen führen soll, so haben wir die beste Hoffnung, aus den zahlreichen Produkten, die Herr Dr. Reichenbach und Herr Unverdorben aus Holz etc. erhalten haben, eine Menge von schönen Radikalen entstehen zu sehen, man darf nur eine gehörige Portion Kohle, Ammoniak, Kohlensäure etc. abziehen und man kann der schönsten Uebereinstimmung gewifs seyn.

Digitized by Google

Herr Prof. Mitscherlich hält die Zusammensetzung des Benzoyls für zu complicirt, als dafs es das Radikal einer Reihe von Verbindungen seyn könnte; er glaubt, dafs sie sich auf einfachere Verbindungen werde zurückführen lassen, was wir ebenfalls glauben und für sehr nützlich halten.

Wenn man aber bedenkt, dafs der Benzoylwasserstoff (Bittermandelöl), aufser 2 Atomen Wasserstoff durch Chlor, von seinen übrigen 10 Atomen nicht die kleinste Menge abgibt, wenn man ferner sieht, wie leicht das Benzol durch Chlor zerlegt wird, so hat man sicher keinen Grund, diese letztere Verbindung, so wie es Herr Prof. Mitscherlich hergestellt hat, als präexistirend darin anzunehmen.

Wir wollen aber die Versuche des Hrn Prof. Mitscherlich mit der Unpartheilichkeit und Gründlichkeit näher beleuchten, die sowohl der wichtige Gegenstand, als das freundschaftliche Verhältnifs, in welchem wir mit ihm stehen, verlangt.

Herr Prof. Mitscherlich hat das Benzol nicht aus krystallisirter Benzoesäure, sondern aus benzoesaurem Kalk erhalten. Die Benzoesäure besteht aber nicht aus $14\,C + 12\,H + 4\,O$, dies ist die Zusammensetzung der wasserhaltigen, sie enthält $(14\,C + 10\,H + 3\,O) + H_2\,O$. Wenn man nun annimmt, dafs das Wasser, welches der benzoesaure Kalk enthält, im Fall es nämlich zur Zusammensetzung des Salzes gehört, bei der trocknen Destillation nicht zersetzt wird, so mufs diese aus 2 Atomen Benzoesäure 1 Atom Benzol, 2 At. Naphthalin nach Oppermann's Analyse und 3 At. Kohlensäure liefern, dabei bleibt $\frac{1}{28}$ Kohle unverbunden, die freilich nicht hinreicht, um den Ueberschufs an Kalk zu schwärzen. Die Versuche des Herrn Peligot beweisen hinlänglich, dafs das Wasser des benzoesauren Kalks hierbei ohne Mitwirkung ist, denn er hat genau die Produkte erhalten, welche die Theorie andeutet.

Digitized by Google

Es würde sehr wenig bedeuten, wenn man für die Annahme der Zusammensetzung der Benzoesäure das spec. Gewicht des Benzoldampfes und der Kohlensäure anführen wollte; denn es müfste sehr sonderbar zugehen, wenn, das spec. Gewicht des Naphthalins so wie die der andern Produkte genau ausgemittelt und zusammen addirt, nicht das spec. Gewicht des Benzoesäuredampfes wiedergeben sollten.

Nach der Wägung des Benzoeätherdampfes von Dumas ist das spec. Gewicht der Benzoesäure 4,244, was mit der Rechnung sehr nahe übereinstimmt. Ihre Bestandtheile auf die mannigfaltigste Art zu neuen Produkten mit einander verbunden, müssen, wie sich von selbst versteht, bei der Addition immer eine und die nämliche Zahl geben. Diese Bestimmungen, wenn sie als Beweise dienen sollen, sind demnach eben so mühsam, als zwecklos.

Die Annahmen des Herrn Prof. Mitscherlich würden vielleicht einen Schein von Wahrscheinlichkeit für sich haben, wenn die Zusammensetzung des Benzols mit der wasserfreien Benzoesäure eine so schöne Uebereinstimmung zeigen würde; allein seine Schlüsse beziehen sich auf die krystallisirte (wasserhaltige Säure), und um das wahre spec. Gewicht der Benzoesäure zu haben, müssen wir von dem gefundenen 1 Vol., oder den Bruchtheil eines Volums, Wasserdampf abziehen.

Nehmen wir nun an, die krystallisirte Benzoesäure sey kohlensaures Benzol =

Benzol	12 C +	12 H
Kohlensäure	2 C +	4 O
	14 C +	12 H + 4 O

so wissen wir, dafs durch Zusammenbringen mit Basen diese Säure 1 At. Sauerstoff und 2 At. Wasserstoff, nämlich 1 At. Wasser abgibt. In diesem Fall nun wäre die Kohlensäure und das Benzol zerlegt worden, und die neue Verbindung, nämlich das benzoesaure Salz, enthielt nun Kleesäure und

Digitized by Google

eine Verbindung von 12 C + 10 H. Jeder unserer Leser wird über diese Voraussetzung einerlei Meinung mit uns seyn. Immer in der Voraussetzung, dafs das Atom Wasser, von dem hier die Rede ist, nicht als Wasser in der krystallisirten Benzoesäure enthalten sey, denn Herr Prof. Mitscherlich macht die Entscheidung über diese Frage von der Untersuchung des citronensauren Silberoxyds und der Aufklärung des Verhaltens des citronensauren Natrons abhängig; betrachten wir nun das Verhalten und die Zusammensetzung des Chlorbenzoyls, so sehen wir, dafs es sich auf Kosten der Bestandtheile des Wassers zerlegt, indem auf der einen Seite Chlorwasserstoffsäure und auf der andern wasserfreie Benzoesäure gebildet wird; findet nun die entstehende Benzoesäure Wasser vor, mit dem sie sich verbinden kann, so erhalten wir krystallisirte Säure; hat man absoluten Alcohol genommen, so sehen wir, dafs sich Benzoeäther bildet. Dies beweist augenscheinlich, dafs zur Zusammensetzung der Benzoesäure dieses Atom Wasser unwesentlich ist und dafs es in der krystallisirten als Krystallwasser fertig gebildet vorhanden ist.

Auf die zahlreichen Widersprüche in den Benzoyl-Verbindungen ist es kaum nöthig näher einzugehen; wenn man aber voraussetzt, dafs die Wirkung des Kalks sich bei Zerlegung der Benzoesäure darauf beschränkte, die Kohlensäure lediglich zurückzuhalten, so mufs man auch zugeben, dafs die ätzenden Alkalien, zusammengebracht mit thierischen Substanzen, fertig gebildetes Ammoniak daraus entwickeln, und dafs die nämlichen Körper, mit organischen Materien erhitzt, präexistirende Kleesäure daraus aufnehmen.

Herr Prof. Mitscherlich weifs so gut als wir, dafs diese Schlüsse vollkommen falsch sind, allein seine eignen lassen sich aus keinem andern Gesichtspunkt betrachten.

Mit welchen Agentien man eine Substanz behandelt, so ist es unbestreitbar gewifs, dafs die neuen Produkte, die hierbei entstehen können, mit der Zusammensetzung der

Substanz, aus der sie entstanden sind, in einer bestimmten nachweisbaren Beziehung stehen; allein die Natur der neuen Produkte wechselt nach den Umständen, in welchen sie sich gebildet haben. Behandelt man die bittern Mandeln mit Weingeist, so erhält man Amygdalin und kein Bittermandelöl; destillirt man sie mit Wasser, so erhält man Bittermandelöl und kein Amygdalin.

Das Bittermandelöl selbst ist kein Gemenge von Blausäure und Benzoylwasserstoff, es ist eine Verbindung von beiden, oder Cyan mit Benzoyl, gemengt mit einem Ueberschufs von freiem Benzoylwasserstoff. Alkalien zerlegen die Verbindung und man erhält einen neuen Körper, den wir in einer zusammenhängenden Reihe von Verbindungen als die einzige Verbindung verfolgen können, die sich nicht ändert; einen solchen Körper ist man nun übereingekommen, Radikal zu nennen.

Es ist möglich und wahrscheinlich, dafs man ein aus 3 Elementen bestehendes Radikal in zwei einfache binäre Verbindungen wird zerlegen können, keins derselben kann aber unter dem angedeuteten Gesichtspunkt als der Endpunkt einer Reihe betrachtet werden, wenn, um sie zu bilden, man die einfache oder mehrfache Menge irgend eines andern Elements hinzureihen mufs, wenn dazu Wasser, Kohlensäure oder sonst ein anderer Körper mufs zu Hülfe genommen werden.

Wenn die anorganische Chemie der Maafsstab ist für das, was wir in der organischen als eine einfache oder complicirte Verbindung betrachten müssen, dann sind die Fortschritte der organischen Chemie an uns vorübergegangen, das Einmaleins und gerade oder ungerade Zahlen sind von uns gezogene Schranken, welche die Natur nicht kennt.

Wir nehmen an, das Benzoyl bestehe aus 14 C + 10 H + 2 O, diese Verbindung vereinigt sich mit 1 At. Sauerstoff und bildet damit wasserfreie Benzoesäure, dieses Atom Sauerstoff kann durch 2 Wasserstoff, 2 Chlor, 2 Iod, 2

Digitized by Google

Brom, 2 Schwefel, 2 Amid etc. vertreten werden, wir nennen es aus diesem Grunde Radikal.

Es ist nun denkbar, dafs das Benzoyl sich zerlegen läfst in eine Kohlenwasserstoff-Verbindung $14C + 6H$ und in Wasser $4H + 2O$; diese Kohlenwasserstoffverbindung ist alsdann das Radikal des Benzoyls und das letztere das Hydrat, immer vorausgesetzt, dafs es aus beiden wieder zusammengesetzt werden kann; allein sie ist nicht das Radikal der Benzoesäure, denn mit positiver Gewifsheit läfst sich voraussehen, dafs diese Kohlenwasserstoffverbindung ohne Zersetzung sich nicht mit Chlor etc. vereinigen läfst, und wenn es geschieht, so ist immer noch die Frage, ob sie durch Wasserzerlegung Benzoesäure hervorbringt.

Wir müssen annehmen, dafs die Elemente der organischen Körper, den Stickstoff vielleicht ausgenommen, zu einander beinahe gleiche Verwandtschaft besitzen und dafs nur die überwiegende Menge des einen oder andern Elements oder die Art der Verbindung dem Körper den Charakter aufdrückt, der ihm eigenthümlich ist, und dafs durch Behandlung dieser Stoffe mit andern Agentien immer nur die Produkte entstehen, welche durch die Natur derselben bedingt werden. Hier treten ohnstreitig die ätzenden Alkalien als säurefordernd, als säurebildend, und die Säuren als basenbildend auf, wenn auch bei den letzteren diese Base nur Wasser seyn sollte.

Die Anziehung der Alkalien oder Säuren gibt hier dem Verbindungsvermögen zweier oder mehrerer Elemente das Uebergewicht vor den andern, aus diesem Grunde bilden sie sich.

Die Wärme bedingt immer nur solche Produkte, die unter den gegebenen Umständen ohne weitere Zerlegung oder Veränderung neben einander bestehen können, und wirken dabei Alkalien oder Säuren mit, so treten die eben erwähnten, durch die Natur derselben bedingten Modificationen ein.

Aus diesen Betrachtungen ergibt sich der Gesichtspunkt von selbst, in welchem der Doppelt-Kohlenwasserstoff Faraday's als Zerstörungsprodukt der Benzoesäure angesehen werden mufs.

In einem Fall wie der gegenwärtige, wo Andeutungen, Muthmafsungen und Schlüsse unsere Leser zu zeitversplitternden und zwecklosen Jagden nach organischen Radikalen verleiten könnten, habe ich geglaubt, meine eigne Ansicht mit aller Freimüthigkeit und unbeschadet der Freundschaft, die uns verbindet, aussprechen zu müssen.

Herr Prof. Mitscherlich hat seine Meinung nicht entschieden ausgesprochen; er hat, was die Arbeit betrifft, seine Ansicht so gestellt, dafs man auch das Gegentheil von dem daraus ableiten kann, was er daraus gefolgert sehen möchte; ich habe mich an den Eingang und das Ende seiner Abhandlung gehalten, und glaube, dafs meinen eignen Schlüssen keine doppelte Deutung unterlegt werden kann.

J. L.

Ueber den künstlichen Kampher des Terpentinöls und des Citronenöls

von

J. Dumas.

(Annales de chimie et de physique, Avril 1833).

Die in meinen früheren Abhandlungen angegebene Beziehung zwischen dem Radikal, welches ich in dem natürlichen Kampher und der Kamphersäure annehme, und denjenigen, welche dem künstlichen Kampher des Terpentin- und

Citronenöls zur Basis dienen, führte mich zu einer aufmerksamen Untersuchung dieser beiden letzteren Körper.

Der künstliche Kampher des Terpentinöls war der Gegenstand verschiedener Analysen, bei welchen man nicht auf die Leichtzersetzbarkeit dieses Produktes achtete. Derjenige, welchen ich analysirte, war immer ohne Sublimation gereinigt worden, unter welchem Umstand sich Salzsäure entbindet. Es scheint, dafs die früheren Analysen, und namentlich die des Herrn Oppermann, mit einem Kampher angestellt wurden, der eines Theiles seiner Säure beraubt war. Ich überzeugte mich, dafs kohlensaurer Kalk, über welchen man künstlichen Kampher destillirt, denselben fast eben so gut zersetzt als Aetzkalk; woraus sich erklärt, warum Herr Oppermann, welcher seinen Kampher mit Kreide sublimirte, weniger Salzsäure fand, als ich.

Bei einer, vor einiger Zeit angestellten Analyse eines durch Waschen mit Alkohol, Pressen zwischen Fliefspapier und mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigten Kamphers, erhielt ich die folgenden Resultate: 0,428 Materie gab 1,090 Kohlensäure und 0,387 Wasser. 1,000 desselben Kamphers, durch glühenden Kalk zerlegt, gaben 0,795 geschmolzenes Chlorsilber. Es ergibt sich daraus für die Zusammensetzung des Kamphers:

Kohlenstoff	70,4
Wasserstoff	10,0
Chlor	19,9
	100,3

Die Analyse des Hrn. Oppermann veranlafste mich, diese Resultate nochmals aufmerksam zu betrachten, da die, obgleich schwachen Differenzen, nicht mit den von dem Terpentinöl auf diese Art oder nach andern Methoden erhaltenen Resultaten zusammenstimmten.

Ich unterwarf einen aus wohl rectificirtem Terpentinöl dargestellten künstlichen Kampher einer neuen Analyse. Das

erhaltene Produkt war, nachdem es mit Alkohol gewaschen worden, sehr weifs; es wurde zwischen Fliefspapier gepreſst, von neuem gewaschen und, nachdem es nochmals gepreſst worden, an der Luft getrocknet. Der so gereinigte Kampher ward nun noch 3mal aus Alkohol umkrystallisirt und das letzte Produkt bei gelinder Wärme in einem Oelbade geschmolzen.

Eine andere Portion des künstlichen Kamphers ward in Alkohol gelöst, die noch heifse Flüssigkeit mit Wasser niedergeschlagen, das auf einem Filter wohl ausgewaschene Produkt getrocknet und endlich im Oelbade geschmolzen.

Dieses Lösen in Alkohol, Niederschlagen mit Wasser und Auswaschen wiederholte ich mit einer andern Portion Kampher; allein statt ihn zu schmelzen, trocknete ich denselben im luftleeren Raum.

Endlich reinigte ich einen aus neuem Oel dargestellten Kampher auf folgende Weise. Ich kochte die Lösung desselben in Alkohol mit Silberoxyd so lange, bis die Flüssigkeit durch salpetersaures Silber nicht mehr getrübt ward, liefs dann die Lösung erkalten und trocknete die erhaltenen Krystalle im luftleeren Raum.

Hier die Resultate der Analyse dieser verschiedenen Produkte:

I.	0,615	Materie	gab	1,568	Kohlensäure	und	0,543	Wasser
II.	0,421	id.		1,066	id.		0,369	id.
III.	0,366	id.		0,936	id.		0,329	id.
IV.	0,353	id.		0,894	id.		0,320	id.
V.	0,425	id.		1,077	id.		0,377	id.

Es ergibt sich daraus folgende Zusammensetzung:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlenstoff	70,5	70,0	70,7	70,1	70,1
Wasserstoff	9,8	9,7	9,9	10,0	9,8
Chlor	19,7	20,3	19,4	19,9	20,1
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Digitized by Google

Bei No. II. ward das Chlor direct aus 1 Grm. Materie mittelst Kalk bestimmt, und man erhielt 20,5 pCt. Chlor.

Wenn man, wie ich es voraussetzte annimmt, dafs der künstliche Terpentinöl-Kampher 10 Vol. Kohlenstoff und 8 Vol. Wasserstoff an 1 Vol. Chlorwasserstoffsäure gebunden enthalte, so erhält man den vorhergehenden so sehr analoge Resultate, dafs mir diese Uebereinstimmung unbestreitbar scheint. Nach der Berechnung erhält man:

1 Vol.	10 At.	Kohlenstoff	382,6	70,03
	8 »	Wasserstoff	50,0	
1 Vol.	½ »	Wasserstoff	3,1	9,72
	½ »	Chlor	110,6	20,25
			546,3	100,00

Herr Oppermann hat bewiesen, dafs der künstliche Kampher bei der Zersetzung mit Kalk sich in Chlorcalcium und Wasser verwandelt, während dessen Kohlenwasserstoff frei wird. Er hatte die Güte, diesen merkwürdigen Versuch unter meinen Augen zu wiederholen, welches fast ohne Verlust gelingt, wenn man ihn auf die folgende Weise modificirt: Ich vermische den künstlichen Kampher mit dem 3—4fachen seines Gewichts gebrannten Kalks, destillire das Gemisch in einem Oelbad rasch, vermische das Produkt wieder mit Kalk etc. und wiederhole dies 5- oder 6mal. Man erhält endlich ¾ von dem Gewicht des angewandten Kamphers reinen Kohlenwasserstoff, dessen Zusammensetzung von Hrn. Oppermann sehr gut gegeben worden ist. Er besteht aus

10 At.	Kohlenstoff	382,6	88,44
8 »	Wasserstoff	50,0	11,56
		432,6	100,00

Herr Oppermann fand Kohlenstoff 88,48
Wasserstoff 11,52
100,00

Diese Uebereinstimmung der Resultate erschien so befriedigend, dafs es unnöthig erscheinen könnte, nochmals darauf zurückzukommen. Jedoch ward ich durch einen besonderen Umstand dazu veranlafst, mich nochmals damit zu beschäftigen: Nach Herrn Oppermann gab nämlich das Oel, dessen er sich bediente, kaum 30 pCt. Kampher, während wir hier leicht Oele finden, welche zum wenigsten ihr gleiches Gewicht Kampher geben können, welcher selbst nach 1maliger Krystallisation sehr weifs und schön ist. Da Herr Oppermann seinen Kohlenwasserstoff in meinem Laboratorium mit nach seiner Methode dargestellten Kampher gemacht hatte, so wollte ich ihn meinerseits aus künstlichem Kampher darstellen, welcher, wie wir es gewöhnlich thun, durch Sättigung alles Oels und vollkommene Verwandlung desselben in künstlichen Kampher gewonnen war.

Ich ward sehr überrascht, als ich von letzterem ein flüssiges Produkt erhielt. Ich konnte die letzten Portionen Chlorwasserstoffsäure nur durch wiederholte Destillationen über Kalk, Baryt und endlich über eine frisch bereitete Legierung von Antimon und Kalium daraus entfernen. Im letzten Falle entweicht Wasserstoff, wie man leicht im Voraus erwarten konnte.

Nach diesen Reinigungen war die Materie nichts anders mehr, als Terpentinöl, welches bei 156° kochte, dessen Dampf ein spec. Gewicht von 4,83 hatte, und welches sowohl die elementare Zusammensetzung und die hauptsächlichsten Eigenschaften, als auch den Geruch des Terpentinöls besafs.

Wenn man nun annimmt, wozu ich sehr geneigt bin, dafs die ersten Portionen des aus dem Terpentinöl erhaltenen Kamphers ein bei 10 oder 12° über 0 festes Produkt liefern können, so mufs hier irgend ein zufälliges Produkt vorhanden seyn, dessen Abscheidung von Nutzen wäre. Ich würde mich diesem Studium mit Interesse hingegeben haben, wenn mir nicht Herr Oppermann seine Absicht angekündigt

hätte, sich mit diesem Gegenstande zu beschaftigen. Es gehört ihm dies mit Recht.

Künstlicher Citronenöl-Kampher.

Bei einer früheren Analyse des Citronenöl-Kamphers, welchen ich anfangs nur in geringer Menge erhalten konnte und der deshalb nicht vollkommen rein war, hatte ich von 0,400 Materie 0,815 Kohlensäure und 0,320 Wasser erhalten, d. h.

Kohlenstoff	56,38
Wasserstoff	8,88
Chlor	34,74
	100,00

Diese Zusammensetzung näherte sich sehr der Formel $C^{10}H^8 + HCh$, d. h. für dieselbe Quantität Chlorwasserstoffsäure hätte dieser Kampher halb so viel Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten, als der vorhergehende. Dieses Resultat der Aehnlichkeit in der Zusammensetzung zugefügt, welche ich zwischen dem Citronenöl und dem Terpentinöl beobachtet hatte, liefs mich vermuthen, dafs diese beiden Körper wohl isomerisch seyn könnten. Ich kann dies jetzt durch gewissere Thatsachen beweisen.

Ich bereitete gröfsete Quantitäten Citronenöl-Kampher, welchen ich durch Abtropfen auf dem Filter, Pressen und mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol reinigte.

Das Produkt einer andern Operation, welches schon durch Umkrystallisation gereinigt worden, ward in einer siedenden Kalilösung geschmolzen, dann gewaschen und nochmals in gelinder Wärme geschmolzen.

Die Analyse beider Produkte gab mir folgende Resultate:

I. 0,400 Materie 0,338 Kohlensäure und 0,314 Wasser
II. 0,643 » 1,350 » » 0,495 »

Digitized by Google

in 100 Theilen:

	I.	II.
Kohlenstoff	57,96	58,09
Wasserstoff	8,71	8,54
Chlor	33,33	33,37
	100,00	100,00

Nach der schon angegebenen Formel hätte man:

1 Vol.	5 At.	Kohlenstoff	191,3	57,97
	4 »	Wasserstoff	25,0	8,51
1 Vol.	½ »	Wasserstoff	3,1	
	½ »	Chlor	110,6	33,52
			330,0	100,00

Der Citronenöl-Kampher besteht demnach aus 1 Vol. Chlorwasserstoffsäure, verbunden mit 1 Vol. Kohlenwasserstoff, welcher auf 5 Vol. Kohlenstoff 4 Vol. Wasserstoff enthält. Es ist dies, wie man sieht, dasselbe Verhältnifs, wie in dem vorhergehenden, allein mit einer halb so starken Verdichtung; es wird hierdurch bestätigt, was ich schon früher muthmafste, dafs es wahrscheinlich viele solcher isomerischen Körper gibt.

Das rectificirte Citronenöl verwandelt sich, eben so wie das Terpentinöl, gänzlich in künstlichen Kampher. Wenn das mit Chlorwasserstoffsäure wohlgesättigte Oel eine erste Krystallisation gegeben hat und man den Rückstand in einer Schaale an die Luft setzt, so erstarrt dieser bald zu einer Masse, und bei Wiederholung dieser Operation verwandelt sich nach und nach aller Rückstand in Krystalle. Es scheint, dafs die Schwierigkeit der Krystallisation von einem Ueberschufs an Chlorwasserstoffsäure herrührt, welche, indem sie Feuchtigkeit anzieht, sich in eine Flüssigkeit verwandelt, die sich dann von der krystallisirten Masse abscheidet. Nach dieser Methode gibt das Citronenöl mehr als sein gleiches Gewicht Kampher.

Digitized by Google

Die Basis dieses Kamphers kann man, wie bei dem vorhergehenden, mittelst der Alkalien abscheiden. Ich destillirte Citronenöl-Kampher 3mal über Kalk, dann 6mal über Aetzbaryt, um versichert zu seyn, dafs kein Wasser mit übergehe.

Das Produkt ist ein farbloses Oel, welches alle Eigenschaften, wie auch den angenehmen Geruch des Citronenöls besitzt. Durch die Analyse desselben erhielt ich folgende Zahlen:

0,396 Materie, 1,264 Kohlensäure, 0,411 Wasser; d. h.

Kohlenstoff	88,32
Wasserstoff	11,77
	100,00

Nimmt man an, dafs es 5 At. Kohlenstoff und 4 At. Wasserstoff enthalte, so hätte man erhalten müssen:

5 At.	Kohlenstoff	191,3	88,44
4 »	Wasserstoff	25,0	11,56
		216,3	100,00

Es ist demnach gewifs, dafs diese Materie, welche fast die ganze Masse des Citronenöls ausmacht, mit derjenigen isomerisch ist, welche ihrerseits ebenfalls fast die ganze Masse des Terpentinöls ausmacht, mit dem Unterschied, dafs die Verdichtung der Elemente in der letzteren doppelt so grofs ist.

Nicht minder gewifs ist es, dafs in dem gewöhnlichen Kampher, dem Terpentinöl-Kampher und dem Citronenöl-Kampher, abgesehen von dem Sauerstoff oder der Chlorwasserstoffsäure, immer ein Kohlenwasserstoff enthalten ist, welcher in denselben Verhältnissen zusammengesetzt ist, d. h. $C^{10}H^{8}$.

Als ich diesen Kohlenwasserstoff mit dem Namen Camphogen bezeichnete, hatte ich den des Citronenöls nicht in Absicht, welcher analogen Namen annehmen müfste, der aber hier übel und ohne Grund angenommen wäre.

Ich schlage daher für diesen Kohlenstoff Namen mit der Endung auf *êne* vor, um die Verwechslung mit den vegetabilischen Alkalien zu vermeiden, was nothwendig ist, weil lange Zeit wenigstens die ganze Kunst der organischen Nomenklatur auf Modificationen in den Endungen beruhen wird.

Folglich werde ich den Theil des Terpentinöls, welcher sich mit der Chlorwasserstoffsäure verbindet und wahrscheinlich mit dem reinen Oel identisch ist, Camphêne nennen. Der künstliche Terpentinöl-Kampher wird alsdann Camphêne-Chlorhydrat seyn, denn für die organischen Salze oder für die mit den Salzen analogen organischen Körper wird eine solche Sprachform nützlich seyn, um sie genau von analogen Produkten der anorganischen Chemie zu unterscheiden.

Der aus dem Citronenöl-Kampher ausgeschiedene Körper wird Citrên und dessen Kampher Citrên-Chlorhydrat heifsen. Dieser Körper scheint mir identisch mit dem rectificirten Citronenöl.

Wenn ich diese Modificationen in der Namenklatur vorschlage, so geschieht dies nicht aus eitler Neuerungssucht und eben so wenig in der Absicht, mir eine über meine Kräfte reichende Rolle anzueignen; sondern weil ich von der Leichtigkeit überrascht ward, womit der Name Oxamid und dessen Analoga in der Sprache der Chemiker Eingang fanden. Es ist ein solches System der Benennung, welches ich ihrem Urtheil vorlege. Man fühlt genug, wie unangenehm es ist, dafs Morphin, Inulin, Caffein, Naphthalin, Allantoin etc. etc., Substanzen, welche unter sich nicht mehr Analogie haben, als das Chlor mit dem Schwefelblei, doch mit Namen bezeichnet sind, welche dem Geist die Idee einer Vereinigung in derselben Familie darbieten.

Digitized by Google

Organisch-chemische Untersuchungen

von

Demselben.

(Annales de chimie et de physique, Jun. 1833.)

Die organische Chemie hat in den letztvergangenen Jahren einen so bestimmten Charakter angenommen, dafs man die Materialien, welche sie in sich begreift, bald wird klassificiren und nach natürlichen Familien ordnen können. Einige Jahre andauernder Arbeit müssen hinreichen, um die Elementaranalyse der verschiedenen bis jetzt bekannten wohl charakterisirten Substanzen zu beendigen, und ist diese Grundlage einmal gelegt, so werden die organisch-chemischen Untersuchungen in Bezug auf Gewifsheit mit den unorganisch-chemischen wetteifern können. Die neuerdings von mir in den Annales de Chimie et de Physique bekannt gemachten Abhandlungen, so wie die gegenwärtige, beziehen sich auf diesen Theil der Wissenschaft. Ich vereinige in dieser die Untersuchung ohne Zweifel sehr verschiedenartiger Substanzen, d. h. einerseits die Produkte der Nelken und anderseits die des Indigs; allein man möge nicht aus dem Auge verlieren, dafs alle diese Untersuchungen sich auf ein Ganzes beziehen, dessen verschiedene Theile ich in dem Mafse bekannt mache, in welchem sie beendigt sind.

Ich habe meine Untersuchungen über den Kampher und die leichten ätherischen Oele schon früher bekannt gemacht und sie neuerdings vervollständigt. Ich betrachtete einige dieser Substanzen als reine Kohlenwasserstoffe, welche in gewissen Fällen die Rolle einer Base, in andern die einer Säure spielen können, und zeigte aufserdem, dafs mehrere

Digitized by Google

leichte ätherische Oele als Oxydule dieser Kohlenwasserstoffe betrachtet werden können.

Nachdem ich die Natur der leichten ätherischen Oele festgestallt hatte, mufste ich mich mit ähnlichen Untersuchungen über die schweren ätherischen Oele beschäftigen. Ich finde, dafs diese in jeder Hinsicht von den ersteren verschieden sind. Sie sind alle reicher an Sauerstoff und spielen folglich statt der Rolle einer Base, die einer Säure; man kann sie daher nicht als Oxydule betrachten, sondern mufs wohl charakterisirte und zwar sehr einfach zusammengesetzte Säuren in ihnen erblicken.

Von dem Nelkenöl haben schon die Untersuchungen des Herrn Bonastre gezeigt, dafs es sich direct, ohne Zuthun der Luft oder eines andern Agens, mit Alkalien verbinde, und ich will hier dessen Eigenschaften genauer bezeichnen, indem ich zugleich angebe, dafs alle schwere ätherische Oele, welche ich zu untersuchen Gelegenheit hatte, mir ähnliche zeigten.

Die Untersuchung dieses Oels, so wie die einiger aus der Einwirkung verschiedener Körper auf die Nelken hervorgehender Produkte, sind hauptsächlich der Gegenstand dieser Abhandlung. Die zu den Analysen verwendeten Produkte waren sehr rein; ich verdankte sie der Güte des Herrn Bonastre und stellte vorher verschiedene Proben damit an, um sie von aller Feuchtigkeit, welche sie noch enthalten konnten, zu befreien.

Das Nelkenöl kann, obgleich vollkommen hell, dennoch viel Wasser enthalten, welches man durch blofse Digestion mit Chlorcalcium bei 60 — 80° entfernen kann. Die Auflösung des Chlorcalciums setzt sich zu Boden, während das reine Oel darüber schwimmt.

Zur Ausmittelung seines Atomgewichts suchte ich es mit Natron oder mit fixen Alkalien zu verbinden, allein es

Digitized by Google

gelang mir auf keine Weise, bestimmte Verbindungen zu erhalten. Man erhält wohl alle von Herrn Bonastre beschriebene Erscheinungen, wenn man aber das Oel mit Aetzkali erhitzt, so gesteht die geschwärzte Masse beim Erkalten und die Krystalle enthalten eine grofse Menge freies Aetzkali, welches man kaum entfernen kann.

Ich suchte demnach ein anderes Verfahren und fand dasselbe in der Einwirkung des reinen trocknen Ammoniakgases. Ich versuchte, einen Strom desselben durch Kugeln zu leiten, welche das Oel enthielten; allein aufserdem, dafs ein Theil durch den Ueberschufs des Gases hinweggeführt ward, konnte nie eine vollkommene Sättigung erreicht werden. Es gelang hingegen vollkommen, als ich das Oel in eine graduirte Röhre brachte und einen Ueberschufs von Ammoniakgas hinzugab. 0,653 Oel absorbirten auf diese Weise 83 K. Cent. trocknes Ammoniakgas bei 0,760 Bar. und 0° Cels. Thermometerstand.

Nimmt man 214,5 für das Atomgewicht des Ammoniaks an, so erhält man aus obigem Resultat 2200 für das Atomgewicht des Nelkenöls.

Die Analyse der Ammoniakverbindung zeigte keinen grofsen Nutzen; ich würde sie jedoch versucht haben, wenn dieselbe nicht dadurch leicht verändert würde, dafs sie fast augenblicklich einen Theil ihres Ammoniaks verliert, wenn sie mit Luft in Berührung kommt. Diese Ammoniakverbindung krystallisirt in kleinen stark glänzenden Krystallen. Zur Darstellung derselben mufs man vollkommen reines Nelkenöl anwenden; denn bedient man sich des im Handel vorkommenden Oels, so erhält man, wenn es auch sorgfältig rectificirt ist und in seiner Zusammensetzung von der des reinen Oels kaum abweicht, auch durch die anhaltendste Einwirkung des Ammoniaks, nur eine pechartige, butterartig aussehende Materie, ohne alles krystallinische Ansehen.

Digitized by Google

0,480 des reinen Oels gaben bei der Analyse 1,215 Kohlensäure und 0,341 Wasser; demnach: *)

Kohlenstoff	70,04
Wasserstoff	7,88
Sauerstoff	22,08
	100,00

Aus dieser Analyse läfst sich die folgende Formel berechnen:

C^{40}	1530,4	70,02
H^{26}	162,5	7,42
O^{5}	500,0	22,56
	2192,9	100,00

*) In dem Eingang seiner Abhandlung hat Herr Dumas sich als den Schöpfer aller neueren Ansichten und Untersuchungen über die ätherischen Oele bezeichnet und das Verdienst aller späteren Entdeckungen sich selbst vor seinen Landsleuten zugesprochen; dies hat ihn nun ermuthigt, eine neue Bahn für die sauerstoffhaltigen Oele zu brechen und er beginnt, unglücklicher Weise für ihn, mit dem ätherischen Oel der Gewürznelken, zu dessen Zusammensetzung und Analyse wir im Stande sind, einen erläuternden Commentar zu liefern.

Herr Ettling hat sich in meinem Laboratorium vor einigen Monaten mit demselben Oel beschäftigt, welches eigends zu diesem Zwecke aus Gewürznelken durch Destillation im Wasserbade bereitet worden war; es sind seine Resultate, welche ich jetzt mittheilen will.

Dieses Oel, welches Herr Dumas als eine einfache Verbindung annimmt, ist ein Gemenge von zwei Substanzen, wovon die eine sich mit Basen verbindet und dadurch ihre Flüchtigkeit verliert, während die andere davon nicht verändert wird; die Trennung beider ist deshalb leicht; man mischt das rohe Oel mit einer starken kaustischen Kalilauge und destillirt.

Als Produkt der Destillation geht mit Wasser ein farbloser öliger Körper über, der auf dem Wasser schwimmt und eine grofse lichtbrechende Kraft besitzt; sein spec. Gewicht ist 0,918 bei 8°. Durch Alkalien, durch Kalium, wird er nicht verändert,

Digitized by Google

Die elementare Zusammensetzung stimmt, wie man sieht, genügend mit den vorhergehenden Resultaten überein.

---

er enthält keinen Sauerstoff, siedet bei 142 — 143° und ist ein Kohlenwasserstoff, vollkommen gleich zusammengesetzt wie das Terpentinöl etc.

0,5675 Grm. lieferten 1,814 Grm. Kohlensäure und 0,601 Wasser. Dies gibt für 100 Theile

88,38457 Kohlenstoff
11,76689 Wasserstoff

100,15146

entsprechend einer theoretischen Zusammensetzung von $C_5 H_8$. Dieses Oel mit trocknem salzsaurem Gas in Berührung, absorbirt davon eine grofse Menge, ohne eine krystallinische Verbindung zu bilden.

Das bei obenerwähnter Destillation mit Kali in Verbindung gebliebene Oel, das wir seiner Eigenschaften wegen Nelkensäure nennen wollen, erhält man ganz rein, wenn dieser Rückstand mit einem Ueberschufs von Phosphorsäure oder Schwefelsäure vermischt und destillirt wird. Man erhält ein klares farbloses Oel, welches Lackmus röthet und Alkalien vollkommen neutralisirt; mit Barytwasser oder Kali vermischt, verbindet es sich damit sogleich zu weifsen krystallinischen, in Wasser auflöslichen Salzen, welche beim Abdampfen eine alkalische Reaction annehmen.

Die Nelkensäure ist schwerer wie Wasser, ihr spec. Gewicht ist 1,079 und sie kocht bei 243°.

0,493 lieferten 1,295 Kohlensäure und 0,330 Wasser. Dies gibt für 100 Theile

72,6327 Kohlenstoff
7,4374 Wasserstoff
19,9297 Sauerstoff

entsprechend folgender theoretischen Zusammensetzung

24 C	=	1834,488	72,7486
30 H	=	187,194	7,4233
5 O	=	500,000	19,8281
		2521,682	100

Digitized by Google

Man wird bemerken, welche grofse Menge Sauerstoff das Nelkenöl enthält. Nach meinen Analysen haben diese

---

Die genaue Bestimmung des Mischungsgewichts der Säure durch die Analyse der Salze, ist mit Schwierigkeiten verbunden. Wenn auch die Darstellung derselben ganz leicht ist, so so ist es beinahe unmöglich einen Ueberschufs an Säure oder Base zu vermeiden. Das Barytsalz und Bleisalz lassen sich noch am leichtesten darstellen, aber beim Auswaschen ziehen beide Kohlensäure an und die Analyse wird dadurch unrichtig.

Das direct mit Barytwasser und Nelkensäure dargestellte Salz enthält etwa 83 pCt. Säure, behandelt man es mit Weingeist und dampft die weingeistige Lösung ab, so krystallisirt daraus ein anderes, welches in 100 Theilen nur 68 Säure lieferte.

Mit Bleioxyd bildet die Nelkensäure ebenfalls saure basische und überbasische Salze. Das letztere ist $\frac{1}{3}$ saures Salz und enthält in 100 Theilen

62,61	Bleioxyd
37,39	Säure
100,00	

Woraus sich die Zahl 2498,334 als Mischungsgewicht berechnet, was mit obigem nahe übereinstimmt.

Leitet man trocknes Ammoniakgas über Nelkensäure, so verbinden sich beide unter Erwärmung, allein die Säure kann nicht vollständig damit gesättigt werden. In dem Apparate gelinde geschmolzen, verliert die Verbindung eine gewisse Menge Ammoniak und es bleibt ein saures Salz zurück. 1,906 Grm. Nelkensäure nehmen 0,093 Grm. Ammoniak auf, beim Erhitzen bis Schmelzen gingen 0,012 Grm. hinweg, und bei nochmaligem Durchstreichen hatte diese Quantität im Ganzen 0,079 Ammoniak aufgenommen. Berechnet man darnach das Atomgewicht der Säure, so erhält man die Zahl 5047, genau die doppelte, welche die Rechnung angibt.

Das rohe Nelkenöl gab durch die Analyse folgende Resultate. 0,5165 lieferten 1,394 Kohlensäure und 0,379 Wasser; in 100 Th.

Kohlenstoff	74,6279
Wasserstoff	8,1531
Sauerstoff	17,2189
100	

Digitized by Google

Eigenschaft alle Oele mit einander gemein, welche schwerer als Wasser sind. Eine andere Eigenschaft, welche gleichfalls den Oelen dieser Familie anzugehören scheint, ist deren Schwerzersetzbarkeit. Das Nelkenöl kann nicht anders analysirt werden, als wenn man dessen Dämpfe über eine 6 — 8 Zoll lange Lage glühenden Kupferoxyds leitet: und dies mufs überdies nur sehr langsam geschehen.

Herr Bonastre hatte die Güte, mir eine in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirte Materie zuzustellen, welche sich aus destillirtem Nelkenwasser abgesetzt hatte. Diese wohlcharakterisirte Materie verdiente eine aufmerksame Untersuchung, allein unglücklicherweise war deren Menge zu einer vollständigen Untersuchung zu gering, jedoch konnte ich eine Analyse davon machen und eine hinreichende Anzahl ihrer Eigenschaften kennen lernen, um sie ohne einen Zweifel als eine neue und eigenthümliche Materie betrachten zu können.

Diese Materie ward mit Beobachtung der gewöhnlichen Vorsichtsmafsregeln analysirt; sie enthält keinen Stickstoff.

Berechnet man diese Zahlen, so wie die Analyse der Nelkensäure, auf Atome, indem man den Sauerstoff = 10 setzt, so hat man

rohes Oel		*Nelkensäure*	
57	At. Kohlenstoff	48	At. Kohlenstoff
75,4	» Wasserstoff	60	» Wasserstoff
10	» Sauerstoff	10	» Sauerstoff

Wenn man die Atomzahlen der Elemente der Nelkensäure von denen des rohen Oels abzieht, so bleibt 9 Kohlenstoff und 15,4 Wasserstoff; ein Verhältnifs, genau wie die Zusammensetzung des flüssigen Kohlenwasserstoffs, welcher aus dem rohen Oel durch Kali abgeschieden wird. Dies scheint nun zu beweisen, dafs die Nelkensäure selbst, so wie dieser Kohlenwasserstoff, keine Zersetzungsprodukte des rohen Oels durch Alkalien sind.

J. L.

Digitized by Google

0,337 derselben gaben 0,880 Kohlensäure und 0,232 Wasser, in 100 Theilen also: *)

Kohlenstoff	72,25
Wasserstoff	7,64
Sauerstoff	20,11
	100,00

Sie schien mir im ersten Augenblick mit dem Nelkenöl isomerisch zu seyn; jedoch läfst sich ihre Zusammensetzung besser durch die folgende Formel ausdrücken:

C^{40}	1530	73,55
H^{24}	150	7,21
O^{4}	400	19,24
	2080	100,00

Nach dieser Formel scheint sich die perlmutterglänzende Materie durch den Verlust eines Atoms Wasser von dem Nelkenöl zu unterscheiden. Es wäre schwer, irgend eine Folgerung aus dieser einzelnstehenden Thatsache abzuleiten;

---

*) Wenn man dieser Analyse mehr Vertrauen schenken will, als der des rohen Oels von Herrn Dumas, und die Atomzahlen berechnet, ohne sich durch irgend eine theoretische Ansicht leiten zu lassen, so sieht man, dafs dieser Körper genau die Zusammensetzung hat, wie die Nelkensäure, und sich zu dieser gerade so verhält, wie Benzoyn zu Bittermandelöl. Die richtigen Atomzahlen sind nämlich:

		in 100 Th.
24 C =	1834,488 . . .	72,7486
30 H =	187,194 . . .	7,4233
5 O =	500,000 . . .	19,8281
	2521,682	100

Die Analyse des Herrn Dumas weicht von seiner Berechrechnung um 1,2 pCt. im Kohlenstoffgehalte ab; dies ist bei ihm ein Fehler, der zu vernachlässigen ist, wenn es sich darum handelt, die Zusammensetzung zweier Substanzen mit einander in Beziehung zu bringen.

J. L.

sie wird durch ähnliche Beobachtungen beurtheilt werden müssen, welche sich später gewifs vermehren werden.

Eine andere, sich an die vorhergehenden anschliefsende Substanz ist unter dem Namen *Caryophyllin* beschrieben worden. Diese merkwürdige Substanz besitzt wohl charakterisirte Eigenschaften. Sie schmilzt nur bei einer sehr hohen Temperatur, und es ist selbst schwer, sie zu schmelzen, ohne dafs sie eine leichte Zersetzung erleidet.

0,242 geschmolzenes leicht-gelbes Caryophyllin gaben 0,695 Kohlensäure und 0,230 Wasser.

0,316 Caryophyllin bis zu 190° im luftleeren Raum erhitzt, nicht geschmolzen und vollkommen weifs, gaben 0,9031 Kohlensäure und 0,298 Wasser.

Diese beiden Analysen geben:

Kohlenstoff	79,5	79,10
Wasserstoff	10,5	10,46
Sauerstoff	10,0	10,44
	100,0	100,00

Diese Resultate entsprechen der folgenden Formel:

C^{10}	1530,4	79,27
H^{32}	200,0	10,36
O^{2}	200,0	10,37
	1930,4	100,00

Die erste Bemerkung, auf welche man bei diesem Resultate kommt, ist die Isomerie des Caryophyllins mit dem natürlichen Kampher. Man begreift leicht, dafs es mir wichtig genug schien zur Bestätigung dieses Faktums, die Analyse mit einer neuen, sorgfältig dargestellten Quantität Caryophyllin zu wiederholen: Die Bereitung desselben nach der Methode des Herrn Bonastre gab mir dieselben Erscheinungen und ein Produkt, welches in jeder Hinsicht mit dem von Herrn Bonastre erhaltenen identisch war.

Man wird ferner bemerken, dafs das Caryophyllin genau 6 At. Wasserstoff mehr enthält und 3 At. Sauerstoff weniger,

Digitized by Google

als das Nelkenöl, wie wenn durch irgend eine Kraft zerlegtes Wasser seinen Sauerstoff an das eine und den Wasserstoff an das andere dieser Produkte abgetreten hätte.

Wir sehen also hier in den 3 von der Nelke gelieferten Substanzen ein einziges Radikal sich durch das bloſse Zuthun des Wassers so modificiren, daſs daraus drei Substanzen hervorgehen, welche unter sich so sehr verschieden sind, daſs man nur durch deren gemeinschaftlichen Ursprung veranlaſst wird, sie mit einander zu vergleichen. Ein aufmerksames und vergleichendes Studium scheinbar so verschiedener Produkte eines und desselben Vegetabils, scheint mir heute das sicherste Mittel zur Förderung der organischen Chemie zu seyn. Ich habe schon Zimmt-, Sassafraſs- und Sandelöle und 30 theils leichte, theils schwere Oele analysirt; allein ich habe mir zum Gesetz gemacht, nie eher eine Analyse derselben bekannt zu machen, als bis ich die Resultate mit denen der Analyse eines unter meinen Augen dargestellten Oels oder mit denen von mehreren Oelen aus verschiedenen Quellen vergleichen konnte.

Später werde ich das Ganze dieser Resultate in einer Abhandlung zusammenfassen, um die interessanten Verhältnisse zu zeigen, welche sich zwischen der Zusammensetzung und den physischen Eigenschaften dieser Klasse von Körpern offenbaren.

Hier will ich nur noch zufügen, daſs die schweren Oele sich den Harzen in so hohem Grade nähern, daſs man vielleicht eines Tages genöthigt seyn wird, sie zu vermischen.

Ehe ich zur Darlegung der Resultate übergehe, welche ich bei der Analyse des blauen Indigo's und seiner zahlreichen Produkte übergehe, muſs ich eine Methode angeben, nach welcher man den in irgend einer organischen Substanz enthaltenen Stickstoff eben so schnell und wenigstens eben so genau bestimmen kann, als es jetzt mit der Bestimmung des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs der Fall ist.

Digitized by Google

Diese sehr einfache Methode ward mit vollkommenem Erfolg von mir selbst bei der Analyse mehrerer Substanzen und von den Herren Boutron-Charlard und Pelouze bei der Analyse des Asparamids und der Aspartsäure angewandt.

Ich richte die Röhre zur Analyse wie gewöhnlich her und bringe in dieselbe an das geschlossene Ende einige Grammen Bleiweifs. Nachdem ich die Röhre luftleer gemacht habe, zersetze ich eine Portion des Bleiweifses, um die Luft aus dem Apparat vollständig auszutreiben und sie durch Kohlensäure zu ersetzen. Nachdem sich ungefähr 1 Liter Kohlensäure entwickelt hat, mache ich zum zweitenmale luftleer und schreite alsdann zur Vertrennung auf die gewöhnliche Weise. Die Gase werden über Quecksilber in einer Glasglocke aufgefangen, welche eine concentrirte Kalilösung enthält. Nachdem die Zersetzung beendigt, erhitze ich von neuem das kohlensaure Blei und entwickle nochmals 1 Liter Kohlensäure, um allen Stickstoff aus dem Apparat in die Glocke überzuführen. Durch gehöriges Bewegen der letzteren wird die Kohlensäure absorbirt, während der Stickstoff rein zurückbleibt und mit Genauigkeit gemessen werden kann.

Die einzige zu beobachtende Vorsichtsmafsregel besteht darin, dafs man so viel Substanz zersetzt, als nöthig ist, um wenigstens 30 — 40 Kubik-Centimenter Stickstoffgas zu erhalten.

Uebrigens scheinen mir alle Methoden, nach welchen nicht die ganze Menge des Stickstoffs gesammelt wird, und namentlich diejenigen, welchen das Verhältnifs des Kohlensäuregases zum Stickstoff zu Grunde liegt, gänzlich ungenau, aus Gründen, deren Entwickelung hier zu weit führte, die ich aber, in einer Notiz zusammengefafst, anderswo bekannt machen werde. Die sehr zahlreichen Versuche, welche ich über diesen Gegenstand angestellt habe, bestimmten mich immer mehr und mehr zu obiger Meinung.

Digitized by Google

Die Analyse des blauen Indigo's, so wie die der Säuren, zu deren Entstehung er unter dem Einfluſs der Salpetersäure Anlaſs gibt, sind schon Gegenstand der aufmerksamsten Untersuchungen gewesen: ich würde selbst die Frage als beendigt betrachtet haben, wenn nicht die deutschen Chemiker, welche die Säuren des Indigo's analysirten, zu der Annahme geführt worden wären, daſs der Indigo selbst keinen Wasserstoff enthalte. Obgleich die Analyse des Indigo's, welche ich vor 10 Jahren bekannt gemacht habe, nicht mit so reinen Produkten angestellt war, als man sie jetzt darzustellen weiſs, war ich doch über die Existenz des Wasserstoffs im Indigo gewiſs und konnte selbst die damals beobachtete Menge Wasserstoff als ein Minimum betrachten.

Diese Ueberzeugung muſste mich veranlassen, die von den Herren Buff und Liebig bekannt gemachten Analysen als einiger nützlichen Verbesserungen fähig zu betrachten, weil diese Chemiker den beständig und selbst in ziemlicher Menge erhaltenen Wasserstoff als zufällig ansahen. Ich habe daher den Gegenstand in seiner ganzen Ausdehnung wieder aufgenommen, und wenn sich ungeachtet der angewandten Vorsichtsmaſsregeln dennoch irgend ein Irrthum in meine neuen Resultate eingeschlichen hätte, so mögen mir ihn die Chemiker wegen der besonderen Schwierigkeiten, welche ein solcher Gegenstand darbietet, verzeihen.

Blauer Indigo. Der blaue Indigo läſst sich mit Zugrundelegung der Analyse und der Untersuchungen des Herrn Berzelius auf zweierlei Arten rein erhalten.

Nach der ersten erhält man ihn durch Niederschlagen mittelst der kalten Küpe und Reinigen von der anhängenden rothen Materie mittelst siedendem Alkohol. Nach der zweiten erhält man ihn durch Sublimation und Behandeln der feingeriebenen Krystalle mit siedendem Alkohol, bis alle rothe Materie davon getrennt ist.

Ich verschaffte mir reinen Indigo nach diesen beiden Methoden und unterwarf ihn einer vollständigen Analyse. Ich

Digitized by Google

analysirte selbst Indigo, welcher nicht mit Alkohol gereinigt war, um zu sehen, bis zu welchem Grade die älteren Analysen Vertrauen verdienten.

0,368 sublimirter roher Indigo gaben 30 Kubik-Centimeter trocknes Stickstoffgas bei 0° und 0,76 M. Druck.

0,525 desselben Indigo's gaben 0,192 Wasser.

0,355 rohen Indigs gaben 0,923 Kohlensäure und 0,132 Wasser.

Aus diesen Versuchen erhält man für die Zusammensetzung des Indigo's, so wie derselbe bis jetzt von den Chemikern analysirt wurde:

Kohlenstoff	71,94	
Wasserstoff	4,12	4,05
Stickstoff	10,30	
Sauerstoff	13,64	
	100,00	

Diese Resultate entfernen sich wenig von den bis jetzt bekannt gemachten und beweisen, dafs die älteren Analysen ziemlich genau waren.

Hier folgen nun die von dem mittelst Alkohol gereinigten Indigo erhaltenen Resultate:

I. 0,283 Indigo, sublimirt und mit siedendem Alkohol gereinigt, gaben 0,746 Kohlensäure und 0,102 Wasser.

II. 0,379 — niedergeschlagen und mit siedendem Alkohol gereinigt, 0,993 Kohlensäure und 0,137 Wasser.

III. 0,400 niedergeschlagenen Indigo's, heifs bereitet und mit siedendem Alkohol gereinigt, 1,053 Kohlensäure und 0,147 Wasser.

IV. 0,490 desselben Indigs gaben 34,1 Kubik-Centimeter Stickstoffgas, bei 0° und 0,76 B.

V. 0,317 desselben, von neuem mit siedender Aetzlauge und dann mit siedendem Alkohol gewaschen, 0,836 Kohlensäure und 0,117 Wasser.

Diese Versuche geben, auf 100 Theile berechnet:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlenstoff	72,90	72,49	72,84	»	72,97
Wasserstoff	4,00	4,01	4,07	»	4,09
Stickstoff	»	»	»	10,80	»

Im Mittel:

Kohlenstoff	72,80
Wasserstoff	4,04
Stickstoff	10,80
Sauerstoff	12,36
	100,00

Berechnet man die Zusammensetzung des reinen Indigo's nach der Formel $C^{45} H^{15} N^3 O^3$, so erhält man Zahlen, welche mit den vorhergehenden zusammenfallen:

C^{45}	1721,7	72,34
H^{15}	93,7	3,93
N^3	265,0	11,13
O^3	300,0	12,60
	2380,4	100,00

Weifser Indigo. Alle Chemiker werden leicht einsehen, dafs ich, ungeachtet der kleinlichsten Sorgfalt, nie dazu gelangt bin, mir die zu einer Elementaranalyse erforderliche Menge weifsen Indigo's zu verschaffen. Ich mufste mich daher zur Anwendung indirekter Mittel entschliefsen und kam dann nothwendig auf eine der Methoden, welche Berzelius in der neueren Zeit angewandt hat.

Der berühmte schwedische Chemiker lehrt uns, dafs schwefelsaures Kupferoxyd mit weifsem Indigo zusammengebracht, denselben sogleich in blauen Indigo verwandelt, indem es ihm so viel Sauerstoff abtritt, dafs man sagen kann, 100 Theile blauen Indigo's hätten 4,6 Sauerstoff aufgenommen, um von dem weifsen Zustand in den blauen überzugehen.

Digitized by Google

Nach der vorhergehenden Analyse sieht man, dafs wenn der blaue Indigo unter diesen Umständen den dritten Theil des Sauerstoffs, welchen die Analyse darin anzeigt, aufnimmt, diese Quantität ungefähr 4,2 betragen mufs. Obgleich diese beiden Zahlen wenig von einander abweichen, glaubte ich doch, die Analyse des blauen Indigo's sehr oft wiederholen zu müssen; allein die Resultate, welche ich erhielt, blieben immer dieselben.

Indigsäure. Ich legte den gröfsesten Werth darauf, mir vollkommen reine Indigsäure zu verschaffen, denn ich bemerkte von meinen ersten Versuchen an, dafs sie, so lange sie noch gefärbt ist, noch genug Kohlenstickstoffsäure enthält, um die Resultate der Analyse stark unrichtig zu machen. Die zu meinen Analysen verwendete war vollkommen weifs

I. 0,323 Indigsäure, bis zu 180° im trocknen luftleeren Raum erhitzt, gaben 0,563 Kohlensäure und 0,090 Wasser.

II. 0,585 Indigsäure, bis zu 170° im trocknen luftleeren Raum erhitzt (eben so auch die zur Analyse vorbereitetete Verbrennungsröhre), gaben 0,147 Wasser.

III. 0,508 Indigsäure gaben 31 Kubik-Centimeter Stickstoffgas bei 0° und 0,76 Barometerstand.

IV. 0,837 Indigsäure gaben 0,201 Wasser.

V. 0,793 Indigsäure gaben 0,202 Wasser.

Auf 100 Theile berechnet, erhält man:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlenstoff	48,23	»	»	»	»
Wasserstoff	3,09	2,8	»	2,66	2,82
Stickstoff	»	»	7,73	»	»
Sauerstoff	»	»	»	»	»

Vereinigt man die verschiedenen Resultate, so erhält man für die Zusammensetzung der Indigsäure:

Digitized by Google

Kohlenstoff	48,23
Wasserstoff	2,76
Stickstoff	7,73
Sauerstoff	41,28
	100,00

Die Quantität Wasser, welche man bei der Verbrennung der Indigsäure erhält, ist ziemlich gering, man suchte sie daher sorgfältig zu bestimmen und wiederholte zu dem Ende die Analysen mittelst Säuren, welche von verschiedenen Bereitungen herrührten; sie blieb jedoch constant. Die Indigsäure ist demnach eine wasserstoffhaltige Säure, wie es übrigens auch die Versuche des Herrn Buff beweisen, obgleich derselbe aus seinen Versuchen den meinigen gerade entgegengesetzte Schlüsse zog.

Berechnet man die Zusammensetzung der Indigsäure nach der folgenden Formel, so erhält man Resultate, welche sich denen aus der Analyse sehr nähern:

C^{45}	1721,7	48,09
H^{15}	93,7	2,61
N^{3}	265,0	7,40
O^{15}	1500,0	41,90
	3580,4	100,00

Die Indigsäure ist demnach endlich nichts anderes als stark oxydirter Indig, welcher 5mal mehr Sauerstoff enthält, als der blaue Indigo. Sie ist das erste Beispiel einer in ihrem eignen Atome 15 Atome Sauerstoff enthaltender Säure und zeigt uns, wie weit wir noch von der Verwirklichung aller Verbindungen entfernt sind, welche die Natur der Sache möglich macht. Zwischen dem Indigo und der Indigsäure möchten durch die Analogie nicht weniger als 5 Oxyde oder Säuren angezeigt seyn, die wir aber noch nicht erhalten haben.

Kohlenstickstoffsäure. Mit diesem Namen bezeichne ich mit Herrn Liebig die ehemals unter dem Namen Welter-

Digitized by Google

sches Bitter bekannte Substanz. Man sieht leicht ein, dafs mir der Name Kohlenstickstoffsäure keineswegs passend scheint; allein ich kann eben so wenig den von Herrn Berzelius vorgeschlagenen Namen Salpeterbittersäure annehmen, welcher so viel als bittere, durch Salpetersäure gebildete, oder dieselbe enthaltende Säure bedeutet. Alle Discussion über diesen Gegenstand würde unnütz seyn: ich will daher unter 2 Namen, welche beide zu verwerfen sind, den älteren nehmen, bis man über die Natur des Welter'schen Bitters selbst genau im Reinen seyn wird.

Alle thierische Materien können durch Behandlung mit Salpetersäure Kohlenstickstoffsäure geben. Es ist seit langer Zeit bekannt, dafs dieser merkwürdige Körper der Einwirkung der stärksten Säuren widersteht und dafs er detonirende Salze bildet.

Herr Chevreul leitete die Aufmerksamkeit der Chemiker auf die besondere Leichtigkeit, mit der man die Indigsäure durch concentrirte Salpetersäure in Kohlenstickstoffsäure verwandeln kann. Diese Umwandlung zeigt zwischen den beiden Körpern eine Analogie der Zusammensetzung an, welche die nachfolgenden Versuche aufklären werden.

Ich bereitete die zur Analyse bestimmte Kohlenstickstoffsäure aus Indigo. Nachdem ich ihn in kohlenstickstoffsaures Kali verwandelt hatte, reinigte ich dasselbe durch wiederholtes Umkrystallisiren, schied daraus die Säure und krystallisirte auch diese zu wiederholtenmalen um.

I. 1,205 geschmolzene Materie gaben 1,400 Kohlensäure und 0,152 Wasser.

II. 0,870 geschmolzene Materie gaben 1,005 Kohlensäure und 0,105 Wasser.

III. 0,472 geschmolzene Materie gaben 0,540 Kohlensäure und 0,068 Wasser.

IV. 0,423 geschmolzene Materie gaben 62 Kubik-Centimeter trocknes Stickstoffgas bei 0° und 0,76 Barometerstand.

Digitized by Google

Auf 100 Theile berechnet geben diese Resultate:

Kohlenstoff	31,8 *)
Stickstoff	18,5
Wasserstoff	1,4
Sauerstoff	48,3
	100,0

Diese Zahlen geben eine sehr einfache Formel, welche wir annehmen wollen:

C^{25}	940,4	31,3
N^{6}	531,0	17,7
H^{6}	37,5	1,3
O^{15}	1500,0	49,7
	3008,9	100,0

*) Die obige Analyse der Kohlenstickstoffsäure weicht von der meinigen in der Berechnung des Stickstoffgehaltes ab; Herr Dumas nimmt ferner in derselben Wasserstoff als Bestandtheil an, den ich für zufällig hielt. Wenn man das Gasgemenge, das die Verbrennung der Säure mit Kupferoxyd in meinen Versuchen geliefert hat, nach dem relativen Verhältnifs des Stickstoffs zur Kohlensäure berechnet, so wie es Herr Dumas angibt, und den Wasserstoff nach dem von mir erhaltenen Wasser in Rechnung bringt, so erhält man

32,9	Kohlenstoff
17,8	Stickstoff
1,1	Wasserstoff
48,2	Sauerstoff
100	

welche Zahlen mit Dumas Analyse zusammenfallen. Herr Dumas hat Stickstoff und Kohlensäure in dem Verhältnifs = 1 : 4,166 vermittelst einer neuen Methode, den Stickstoff zu bestimmen, aufgefunden; Ich habe mehr als dieses Verhältnifs Kohlensäure durch Anwendung der gewöhnlichen Methode erhalten, und nach diesem Verhältnifs (1 : 5) ist die absolute Menge beider in der quantitativen Analyse berechnet worden. Die Entscheidung der Frage über die Richtigkeit der einen oder

Digitized by Google

Es ist jetzt leicht, sich den Uebergang der Indigsäure in Kohlenstickstoffsäure zu erklären; denn zieht man die

---

andern Analyse hängt demnach von der Entscheidung über die Zweckmäfsigkeit der Methode, den Stickstoff zu bestimmen, ab, welche von Herrn Dumas angewendet worden ist, jedenfalls bedarf es dazu neuer Versuche.

Die Berechnung der Zusammensetzung der Kohlenstickstoffsäure des Herrn Dumas mag nun seyn wie sie will, so scheint mir aus seinen Versuchen das unbestreitbare Resultat hervorzugehen, dafs der Kohlenstoffgehalt dieser Säure, so wie ich ihn angegeben habe, falsch ist.

Man wird diesen Schlufs hinlänglich begründet finden, wenn man erwägt, dafs man früher keine Controle des Kohlenstoffgehaltes in einem stickstoffhaltigen Körper besafs.

In einer besonderen Operation wurde das relative Verhältnifs beider ausgemittelt und die absolute Gasmenge in der quantitativen Analyse darnach berechnet. Ein Fehler in der qualitativen Analyse wiederholte sich dennoch in der quantitativen; man hatte kein Mittel, ihn zu entdecken.

Die Beseitigung dieser grofsen Unsicherheit in der Analyse stickstoffhaltiger Körper war für mich ein Hauptgegenstand bei meiner späteren Untersuchung der organischen Basen; es war leicht einzusehen, dafs die Methode von Berzelius, die Kohlensäure bei der quantitativen Analyse durch das Gewicht zu bestimmen, eine hinreichend genaue Controle abgeben würde. Ich habe damals den Apparat beschrieben, der zu diesen Bestimmungen diente, es ist der nämliche, den Herr Dumas bei der obigen Bestimmung des Kohlenstoffs in der Kohlenstickstoffsäure angewendet hat.

Es ist klar, dafs wenn man in der qualitativen Analyse ein gewisses Verhältnifs Stickstoff und Kohlensäure erhalten hat und in der quantitativen Bestimmung der Kohlensäure stimmte die Gewichtsmenge derselben mit dem Volumverhältnifs nicht genau überein, in der ersteren Analyse ein Fehler vorgegangen war, der sich nun leicht entdecken läfst.

Nach der *Berechnung* der Kohlensäuremenge, die eine gewisse Portion Kohlenstickstoffsäure liefert, enthält diese Säure, nach meinen Versuchen, 34,83 Kohlenstoff. Durch die *Gewichtsbestimmung* der Kohlensäure aber hat Herr Dumas in

Elemente der ersteren von Ammoniak und Kleesäure ab und rechnet Salpetersäure hinzu, so erhält man genau die Zusammensetzung der Kohlenstickstoffsäure. Es ist seit langer Zeit bekannt, dafs sich während dieses Uebergangs Kleesäure bildet, und ich glaube die Bildung des Ammoniaks bewiesen zu haben.

Nach diesen Resultaten wäre die Kohlenstickstoffsäure aus einem Kohlenwasserstoff $C^{25} H^{6}$ und aus 3 Verhältnissen Salpetersäure $N^{6} O^{15}$ zusammengesetzt, wodurch sich deren detonirende Eigenschaften leicht erklären.

Diese Säure ist nicht die letzte Stufe in der Reihe der so eben durchgegangenen Verbindungen. Man sieht, dafs sich durch blofse Oxydation der weifse Indigo in blauen verwandelt, dafs dieser durch eine stärkere Oxydation die Indigsäure gibt, dafs letztere durch eine noch energischere

---

3 Versuchen im Mittel nur 31,8 pCt. erhalten. Es kann keine Frage seyn, dafs die letztere mehr Vertrauen verdient, als die erstere, wenn ich es auch noch dahingestellt seyn lasse, ob sie in der That richtig ist, denn der Stickstoffgehalt scheint mir jedenfalls zu grofs zu seyn.

Die neue Methode zur Bestimmung des Stickstoffs des Herrn Dumas hat dieselben Gebrechen, wie alle früheren. Es ist eine sehr leichte, schon längst und befriedigend gelöste Aufgabe, die absolute Menge des Stickstoffs in einem stickstoffhaltigen Körper zu bestimmen; an und für sich hat sie keine Schwierigkeit, allein bei der Verbrennung stickstoffhaltiger Körper mit Kupferoxyd erzeugt sich, mit wenigen Ausnahmen, stets eine gewisse Menge Salpetergas, in welchem das Volumen des Stickstoffgases verdoppelt ist; dadurch allein werden diese Bestimmungen zweifelhaft und unsicher. Nach der neuen Methode des Herrn Dumas ist nun gerade auf diesen wichtigen Punkt keine Rücksicht genommen; sie würde sonst allerdings durch ihre leichte Ausführbarkeit Vorzüge vor den gewöhnlichen Methoden besitzen.

J. L.

Modification in Kohlenstickstoffsäure übergeht, welche letzte ihrerseits wieder eine neue Verbindung erzeugt.

Läfst man Kohlenstickstoffsäure mit einer concentrirten alkalischen Lösung sieden, so entwickelt sich eine grofse Menge Ammoniak und man erhält ein tiefrothes Salz, welches dem durch die Gmelin'sche Krokonsäure gebildeten sehr gleicht.

Ich werde diese Erscheinung in einer besondern Denkschrift mehr in's Einzelne verfolgen.

Die so eben beschriebenen Analysen stellen die Zusammensetzung des Indigo's und der davon abhängenden Produkte auf eine, wie ich glaube, bestimmte Weise fest. Ehe ich aber die Erklärung bekannt mache, welche mir geeignet scheint, diese verschiedenen Körper durch eine einfache und allgemeine Formel an einander zu reihen, mufs ich vorher die Analyse einiger dem Indigo analoger Farbsubstanzen beendigen; sobald dieses geschehen seyn wird, werde ich die erhaltenen Resultate, so wie den theoretischen Gesichtspunkt mittheilen, von welchem ausgehend ich es für möglich halte, diese Körper in eine sehr natürliche Gruppe zu vereinigen.

Ueber den Farbstoff der Rhabarberwurzel,

von

Rudolph Brandes.

Bei einigen Versuchen, welche ich über die Bestandtheile der Rhabarber anstellte, habe ich unter andern den Farbstoff dieser Wurzel in einem reinen Zustande erhalten, und zwar auf folgende Weise.

Gepulverte Rhabarberwurzel wurde mit Aether wiederholt ausgezogen, bis zur Erschöpfung an in diesem Medium

löslichen Stoffen. Die einzelnen Auszüge wurden zur Entfernung des Aethers einer Destillation unterworfen, so dafs nur ein geringer Theil Aether bei dem Rückstande verblieb. Aus diesem sonderten sich nach einiger Ruhe kleine körnigte bräunlichgelbe Krystalle ab. Die über den Krystallen befindliche Flüssigkeit wurde von denselben getrennt, und zwischen Papier gepreſst.

Sowohl das Ansehen dieser Substanz, als wie auch ihr Verhalten gegen Aether, Alkohol und Aetzkaliflüssigkeit zeigte, dafs dieselbe noch mit fremden Stoffen gemengt und ihre Reinigung wohl am zweckmäſsigsten mit Alkohol von 75 pCt. zu bewirken sey.

Demzufolge wurde diese gelbe Substanz mit Alkohol gekocht und die Flüssigkeit heifs abfiltrirt. Nach dem Erkalten schieden sich darin kleine Krystalle aus, von einer schönen gelben Farbe; sie wurden auf einem Filter gesammelt und durch mehrmalige Wiederholung dieser Behandlung mit Alkohol in möglichst reinem Zustande isolirt.

Die Eigenschaften dieser Substanz, die man *Rhabarbergelb* oder *Rhein* nennen könnte, sind folgende, so weit ich sie bis jetzt mit der erhaltenen geringen Menge habe prüfen können.

Das Rhabarbergelb bildet kleine körnigte und warzenförmig zusammengehäufte Krystalle. Getrocknet erscheint es als ein körnigtes Pulver, worin man auch unter der Lupe keine bestimmte Form erkennen kann. Es besitzt die nämliche gelbe Farbe, wie schöne Rhabarber, nur intensiver. Einen besondern Geschmack habe ich nicht daran wahrnehmen können, weder bitter, noch nach Rhabarber; es zeigte sich geschmacklos.

Es ist nicht hygroskopisch. An der Luft verändert es sich nicht.

Beim Erhitzen in einem Platinlöffel über der Spirituslampe flieſst das Rhabarbergelb sogleich zu einer dunklen rothbraunen Flüssigkeit, und entwickelt zuerst schöne citro-

nengelbe Dämpfe, denen dichte weifsgefärbte folgen, es hinterbleibt eine aufgeschwollene Kohle, die beim ferneren Erhitzen völlig verschwindet.

Wird das Rhabarbergelb in einer Glasröhre erhitzt, so zerfliefst es erst zu einer orangegelben Flüssigkeit, die bald darauf rothbraun wird, zum Theil sich verkohlt, und zum Theil an den Wänden der Röhre sich heraufzieht. Während dieser Zeit werden dicke gelbe Dämpfe entwickelt, die zum Theil an den Wänden der Röhre sich als ein dünner gelber Hauch anlegen. Dieses Produkt der Zersetzung verdient noch eine besondere Untersuchung. Hin und wieder zeigten sich in der Röhre, wo die aufgestiegene Flüssigkeit der Hitze ausgesetzt war, in einer gewissen Periode der Zerstörung, Stellen von schön violetter Farbe. Eine Bildung von Ammoniak habe ich hierbei nicht wahrnehmen können.

In *Wasser* ist das Rhabarbergelb sehr schwerlöslich. ¼ Gran des Stoffs wurde mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur unter öfterm Umschütteln in Berührung gelassen. Das Wasser zeigte sich schwach gelblich gefärbt, doch hatte es nur sehr wenig aufgelöst, 100 Theile Wasser hatten noch nicht 0,1 Theil dieses Stoffs aufgenommen. In der Siedhitze ist die Wirkung des Wassers stärker; die heifs abfiltrirte Flüssigkeit erscheint intensiv gelb, obwohl der aufgenommene Theil wenig beträgt, denn 51 ¼ Gran der heifs abfiltrirten Auflösung hinterliefsen beim Verdunsten noch nicht 0,1 Gran.

Schon aus diesem Verhalten scheint sich zu ergeben, dafs der in Rede stehende gelbe Körper, da er schon in einer sehr unbedeutenden Menge einer grofsen Quantität Flüssigkeit eine starke gelbe Farbe ertheilt, ein wahrer Farbstoff ist, und an der Färbung der Rhabarber den wesentlichsten Antheil haben dürfte.

Alkohol von 75 pCt. zeigt in der Kälte eine schwache auflösende Wirkung auf das Rhabarbergelb, und selbst in der Siedhitze wird nur ein kleiner Theil aufgenommen. *Absoluter Alkohol* wirkt stärker auflösend, aber in der Wärme

Digitized by Google

löst sich weit mehr darin auf, als in der Kälte; denn 1 Theil Rhabarbergelb löste sich in 112 Theilen kochendem absoluten Alkohol, bei einer Temperatur von 10° R. aber erst in 480 Theilen dieses Alkohols.

Aether färbt sich schon in der Kälte damit bedeutend gelb, doch löst auch diese Flüssigkeit nur eine geringe Menge davon auf.

Das Verhalten gegen diese Auflösungsmittel zeigt, dafs das Rhabarbergelb weder gänzlich die allgemeinen Eigenschaften des Harzes, noch des Wachses besitze. Ein ausgezeichnetes Verhalten zeigt dieser Körper gegen die Alkalien.

Wird etwas Rhabarbergelb mit einigen Tropfen kaustischer Kaliflüssigkeit in Berührung gebracht, so nimmt es sogleich eine höchst intensive dunkelpurpurrothe Farbe an, und es erfolgt eine völlige Auflösung. $\frac{1}{30}$ Gran des Farbstoffs in Aetzkaliflüssigkeit gelöst, färbt 20 Unzen *Brunnenwasser* dergestalt, dafs es noch eine schwach gelbliche Farbe zeigt. Bei Anwendung von $\frac{1}{16}$ Gran des Farbstoffs erscheint jene Wassermenge hell weingelb, und wird durch Zusatz von kaustischer Ammoniakflüssigkeit sogleich hyacinthroth. Dafs die alkalische Auflösung des Farbstoffs, in Brunnenwasser gebracht, demselben eine gelbe Färbung ertheilt, welche durch Ammoniak wieder roth wird, hat in dem Kohlensäuregehalt des Brunnenwassers seinen Grund. Wie aufserordentlich die alkalische Auflösung dieses Stoffs färbend wirkt, zeigte sich durch folgende Versuche.

Wurden 20 Unzen Brunnenwasser mit Ammoniak versetzt, so war noch nicht 0,01 Gran Rhabarbergelb erforderlich, dieser Wassermenge eine schwach ins Röthliche fallende Färbung zu ertheilen, bei 0,02 Gran trat das Röthliche sehr deutlich hervor, bei 0,03 Gran erschien die Flüssigkeit blafs rosenroth mit einem Stich ins Bläulichte, bei 0,06 Gran hell weinroth; $\frac{1}{4}$ Gran färbte 4 Unzen Wasser gesättigt weinroth. Bei diesen Versuchen war der Farbstoff in Aetzkaliflüssigkeit aufgelöst angewandt. Wenn man die zuletzt

bemerkte weinrothe Flüssigkeit mit Salzsäure neutralisirt, so erscheint sie hell citronengelb.

Die Auflösung von *kohlensaurem Natron* gibt ähnliche Resultate wie das kaustische Alkali, nur sind die Erscheinungen schwächer. Ein Tropfen der kohlensauren Natronauflösung gibt mit ¼ Gran Farbstoff eine dunkel purpurrothe Flüssigkeit, die beim Verdünnen mit 200 Th. Wasser noch dunkel rosenroth erscheint, wobei die Flüssigkeit etwas trübe ist. Die gefärbte und filtrirte Auflösung wird durch Bleiessig und Bleizucker, Chlorcalcium und Chlorbaryum so vollständig gefällt, dafs sie farblos wird; die Niederschläge haben eine gelblichweifse, ins Röthliche sich neigende Farbe. In schwefelsaurem Kupfer bringt gedachte Auflösung einen violetten Niederschlag hervor, der nach einiger Zeit schön blau, fast kornblau erscheint. In schwefelsaurem Eisen entsteht eine hellbraune Trübung.

Alaun gibt mit dem Farbstoff eine dunkelrothe Färbung. (? G.)

Kalkwasser wirkt den übrigen Alkalien ähnlich, insofern es mit dem Farbstoff dunkelroth sich färbt; dieser verbindet sich aber mit dem Kalk zu einer in Wasser nicht merklich löslichen Verbindung, denn nach einiger Zeit setzt sich ein dunkelrother Niederschlag ab, über welchem die Flüssigkeit ungefärbt erscheint.

40 Gran *Terpentinöl* wurden bei der gewöhnlichen Temperatur mit ¼ Gran des Farbstoffs 12 Stunden lang in Berührung gelassen. Das Oel hatte sich etwas gelb gefärbt, doch war nur ein geringer Theil des Farbstoffs aufgelöst; in der Hitze wurde eine gröfsere Menge aufgenommen und das Oel erschien gesättigt gelb.

Mandelöl wirkt in der Kälte nur wenig auflösend auf den Farbstoff; in der Siedhitze löst er sich völlig darin auf und das Oel ist gesättigt gelbgefärbt.

Wird das Rhabarbergelb mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, so färbt es sich damit sogleich dunkel-

roth, ähnlich wie durch Alkalien, jedoch etwas ins Gelbliche fallend. Wasser bringt in der schwefelsauren Auflösung sogleich einen Niederschlag hervor, welcher die ursprüngliche Farbe des Stoffs besitzt, und alle Röthung ist verschwunden. Dieser Niederschlag wurde in kohlensaurer Kaliflüssigkeit aufgelöst. Es gab sich keine merkliche Spur von Schwefelsäure darin zu erkennen, und es scheint also nicht, dafs die Säure mit dem Farbstoff eine wirkliche Verbindung eingehe.

Die wässerige Auflösung des Rhabarbergelbs verändert das Lackmus nicht. In der heifsbereiteten und wieder erkalteten Auflösung bringt schwefelsaures Eisen keine Veränderung hervor, auch nicht Bleizucker, ätzender Quecksilbersublimat und salpetersaures Silber. In salpetersaurem Quecksilberoxydul aber erzeugen sich nach und nach gelblichweifse Flocken und in Bleiessig röthliche. Die Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd wird von der wässerigen Auflösung des Farbstoffs nicht verändert; setzt man kohlensaures Kali zu, so entsteht ein blaulichweifser Niederschlag, der aber durch neuen Zusatz von einer hinreichenden Menge der Auflösung des Farbstoffs eine violette, nach und nach dunkler blau werdende Farbe annimmt.

Dieser Farbstoff ist ohne Zweifel der Stoff, den Hornemann bei seinen Versuchen mit der Rhabarber in einzelnen Flocken bemerkte und *Rheumin* nannte; eben so auch Buchner und Herberger, die aber ebenfalls nur eine kleine Menge davon erhielten. Nach der oben bemerkten Weise erhält man das Rhabarbergelb stets aus der Wurzel; indefs habe ich auch nur 1½ bis 2 Procent davon nach diesem Verfahren erhalten.

Auf eine fernere Untersuchung dieses Stoffs und der übrigen Bestandtheile der Rhabarber, damit noch beschäftigt, werde ich später zurückkommen.

Ueber den Rhabarbar-Stoff (Rhabarbargelb),

von

Ph. L. Geiger.

Vorstehende Abhandlung von Freund Brandes veranlafst mich, die Resultate meiner bereits seit einem Jahre über diesen Gegenstand angestellten Versuche, welche ich erst später in diesen Annalen, wenn sie mehr vervollständigt seyn würden, bekanntmachen wollte, ebenfalls kurz mitzutheilen. Sie sind, wie bereits im 8ten Bde. S. 60 dieser Annalen angeführt wurde, in der seit ein Paar Wochen versendeten 4ten Auflage des ersten Bandes von meinem Handbuch der Pharmacie S. 908 — 910 abgedruckt.

Die Darstellung des Rhabarbarstoffs gelang mir auf verschiedene Weise: 1) Durch kalte Extraction der Wurzel mit Weingeist, Behandeln des vom Weingeist befreiten Extracts mit viel kaltem Wasser, Lösen des im kalten Wasser unlöslichen unreinen Gelbs in kochendem Wasser, wo beim Erkalten das Rhabarbargelb herausfällt; Wiederholen dieser Operationen, bis Eisenoxydlösung wenig oder keinen Gerbestoff und Tanningensäure mehr anzeigt; Lösen des so gereinigten Rhabarbarstoffs in absolutem Alkohol und Behandeln des vom Alkohol befreiten Auszugs mit reinem wasser- und weingeistfreien Aether, endlich Abdestilliren des Aethers vom klaren Auszug in gelindester Wärme. — 2) Durch Lösen des trocknen geistigen Rhabarbarextracts in so viel Wasser, bis anfängt Trübung zu entstehen, Versetzen der Lösung mit verdünnter Schwefel-, Salz- oder Salpetersäure, so lange ein schnell zusammenballender dunkler Niederschlag entsteht, Waschen dieses Niederschlags mit kaltem Wasser, und Behandeln desselben wie in No. 1. — 3) Durch Versetzen der ziemlich verdünnten trüben wässerigen Lösung des Rhabarbarextracts mit Aetzammoniak im Ueberschufs,

Digitized by

Versetzen der klaren blutrothen Auflösung mit Alaunlösung, so lange noch ein *rother* Niederschlag entsteht, Versetzen des wohlgewaschenen Niederschlags mit verdünnter (Schwefel-) Säure, bis alle rothe Farbe verschwunden ist, und Behandeln des ausgeschiedenen Rhabarbargelbs mit Alkohol und Aether wie vorher. — Die völlige Scheidung des Rhabarbargelbs von Gerbestoff und Tanningensäure ist etwas schwierig. Die letzten Antheile lassen sich auch durch Versetzen der geistigen Lösung mit etwas Hausenblaselösung, Versetzen des Filtrats mit salzsaurem Eisenoxyd, so lange sich dieses schwärzt, Verdampfen zur Trockne, Waschen des Rückstandes mit kaltem Wasser, und Behandeln des wohlgewaschenen und getrockneten Rhabarbargelbs mit absolutem Aether entfernen. Wegen dem weitern Detail dieser Arbeiten verweise ich auf das genannte Handbuch.

Die *Eigenschaften* des auf eine oder die andere dieser Methoden erhaltenen Rhabarbarins stimmen mit den von Brandes angegebenen gröfstentheils überein. Nur ist noch zu bemerken, dafs es blos *frisch* im *ganz trockenen* Zustande geruchlos ist, durch Liegen an der Luft erhält es aber einen *angenehmen aromatischen Rhabarbargeruch!*, es entwickelt ferner bei längerm Verweilen auf der Zunge einen *widerlich schwach bitterlichen Geschmack* und färbt den Speichel hochgelb. Beim *vorsichtigen* Erhitzen in einem Destillirapparate verflüchtigt sich ein Theil Rhabarbarin *unverändert*, wenigstens zeigt der gelbe krystallinische Anflug ganz dieselben Eigenschaften, wie nicht sublimirtes Rhabarbarin; die sich entwickelnden gelben Dämpfe verbreiten einen starken eigenthümlichen rhabarbarähnlichen Geruch. Ein Theil wird aber, besonders bei raschem Erhitzen, zerstört, es entwickeln sich brenzliche, *nicht* ammoniakalische Dämpfe; selbst wenn man die flüssigen Destillationsprodukte mit Aetzkali erhitzt, entwickelt sich kein Ammoniak. Das Rhabarbargelb ist also *stickstofffrei!* Die Löslichkeit in Wasser, Weingeist und Aether fand ich ungefähr eben so wie Brandes, 1 Theil

erforderte gegen 350 Theile Alkohol und 280 Theile Aether bei gewöhnlicher Temperatur, in der Hitze weniger; die möglichst concentrirten Lösungen schmecken widerlich bitterlich und *röthen deutlich Lackmuspapier* (Brandes fand dieses nicht, S. 90), salzsaure Eisenoxydlösung färbt die geistige Lösung braun, ohne Fällung, Zinnsolution trübt sie unter Entfärbung und Ablagerung eines blafsgelben Niederschlags, Bleizuckerlösung färbt sie anfangs schön gelbroth, später lagert sich ein morgenrother Niederschlag ab. Hausenblaselösung trübt die wässerig-weingeistige Lösung nicht. — Brandes hob schon die auffallende Reaction der Alkalien auf Rhabarbarin hervor. Alle alkalische Flüssigkeiten lösen es leicht und in grofser Menge mit *prächtiger gesättigt violettrother Farbe* auf, auch organische Alkalien, Atropin, Hyoscyamin, Coniin u. s. w. färben es intensiv purpurroth, so dafs es als eins der empfindlichsten Reagentien auf Alkalien angesehen werden mufs, und wenn eine problematische organische Substanz Rhabarbarin nicht röthet, so ist es auch kein Alkali! Alaunlösung schlägt die alkalische Rhabarbarinlösung als einen schönen amarantrothen, in Wasser unlöslichen Lack nieder (s. Bd. VIII. S. 56; die dort beschriebene *braune* Substanz war aber kein reines Rhabarbarin), wobei die Flüssigkeit völlig entfärbt wird; Zinnsolution fällt daraus violettrothe Flocken, welche aber durch Waschen mit Wasser ihre Farbe verlieren; Bleizuckerlösung fällt sie dunkelviolettroth, der Niederschlag wird durch Waschen mit Wasser nicht entfärbt; Säuren zerstören aber die Farbe dieser Niederschläge und machen Rhabarbarstoff frei. Derselbe verhält sich also, wie in der Regel alle stickstofffreie organische Farbstoffe, gegen Basen als eine schwache Säure!

Ich halte dieses Rhabarbargelb für den wirksamen (abführenden) Bestandtheil der Rhabarbar, wenigstens bewirkte ¼ Gran, einem grofsen Vogel (Heher) beigebracht, mehrere dünne, anfangs stark gelb gefärbte Darmausleerungen. Es erleidet aber dieser Stoff leicht Veränderungen, wie schon

daraus hervorgeht, dafs er bald einen starken Rhabarbargeruch annimmt! Er ist bestimmt die Ursache des eigenthümlichen Geruchs der Rhabarbar und nicht ein ätherisches Oel. (Vergleiche auch meine früheren Behauptungen über den Geruch der Rhabarbar Bd. VIII. S. 55 dieser Annalen, welche durch die Eigenschaften des Rhabarbarins Bestätigung erhalten. Vergl. ferner die Arbeiten über Atropin, Hyoscyamin u. s. w. in diesen Annalen Bd. V. S. 43, Bd. VI. S. 44 u. 67 und Bd. VII. S. 269 ff.) Hiebei wird er, besonders auch in Verbindung mit den übrigen extractiven Theilen der Rhabarbar, löslicher in Wasser und Weingeist, dagegen zum Theil unlöslich in Aether, ohne gerade seine medicinische Wirksamkeit zu verlieren, und daher kommt es wohl, dafs *gute* alte Rhabarbar oft eben so stark, ja noch stärker riecht, als frische *), und ganz frische anfangs oft geruchlos ist (s. Bd. VIII. S. 55 dieser Annalen). Mit der vermehrten Löslichkeit des Rhabarbarins tritt auch der widerlich bittere Rhabarbargeschmack viel stärker hervor, daher Rhabarbarwurzel, mehr noch deren Extract, weit bitterer schmeckt, als reines Rhabarbarin; denn das Extract enthält neben Gerbestoff vorzüglich viel von diesem löslichen Rhabarbarstoff, deshalb man bei der Darstellung sehr wenig unverändertes erhält. Ich glaube nicht, dafs der widerlich bittere Geschmack der Rhabarbar von einem andern in der Wurzel präexistirenden Bestandtheil herrührt, sondern dem gelben Farbstoff allein in einem löslichern Zustande zuzuschreiben ist. Wie leicht organische Substanzen während der Bearbeitung auch in ihrer Löslichkeit eine Veränderung erleiden, davon geben auch die neu entdeckten organischen

*) Ich besitze durch die Güte des Herrn Geheimen Raths Maler in Karlsruhe Muster von russischer Rhabarbar aus dem kaiserlichen Kabinett in St. Petersburg, die über 30 Jahre alt ist, und zum Theil noch stärkern Rhabarbargeruch hat, als gute frische russische Rhabarbar!

Alkalien Bd. VII. S. 270 ff. dieser Annalen auffallende Belege. Auch das *Santonin* zeigt ein ähnliches Verhalten. Wenigstens schmeckt es an sich fast gar nicht bitter, während Wurmsamen sich durch den bekannten höchst widerlich bittern Geschmack auszeichnet, den er wohl gröfstentheils dem Santonin verdankt. Dafs dasselbe den wirksamsten Bestandtheil des Wurmsamens ausmacht, beweisen aber die neuesten damit angestellten therapeutischen Versuche. — Und das Streben Mancher, bei Pflanzenanalysen recht viele Stoffe aufzufinden, ist nicht zu loben, denn oft mögen die meisten, anstatt Edukte, nur Produkte der Operation seyn. Ich gestehe darum, dafs ich Analysen der Art, worin aus einem Pflanzentheil wenigstens ein Paar Dutzend ausgeschiedene Stoffe paradiren, immer mit Mifstrauen ansehe.

Hornemann's *Rheumin* (Berliner Jahrb. der Pharmacie, 1822, S. 262 ff.) ist wohl nur mit Fett oder Wachs oder beiden verunreinigtes Rhabarbarin. *) Was dessen *Rhaponticin* ist (ebendas. S. 280), auf welches Alkalien gar nicht reagiren, wage ich nicht zu entscheiden. Es ist mir indessen nicht wahrscheinlich, dafs in der Rhapontik ein eigenthümlicher Stoff enthalten seyn sollte, der nicht auch in der Rhabarbar des Handels vorkomme. Die übrigen bisher als *Rhabarbarin*, *Rhabarbarbitter* u. s. w. beschriebenen Substanzen sind unreine Produkte. Am reinsten ist wohl noch das von Henry durch wiederholtes Fällen aus dem Rhababarauszug mit viel Wasser erhaltene; vielleicht noch mehr das von Vaudin mit Salpetersäure dargestellte *Rhein* (Magazin für Pharmacie Bd. 15. S. 145), denn selbst starke Säuren, concentrirte Schwefelsäure ausgenommen, scheinen auf Rhabarbarin nicht oder nur wenig verändernd einzuwirken. (Vergl. über Rhabarbarstoff auch L. Gmelin's Lehrbuch der Chemie, 3te Auflage, Bd. 2. S. 1004 ff.)

*) Auch das nach oben beschriebenen Methoden erhaltene Rhabarbarin kann noch Spuren von Fett enthalten. Gr.

Digitized by Google

Chemische Untersuchungen einiger quaternärer Substanzen organischen Ursprungs,

von

J. P. Couerbe.

(Annales de chimie et de physique, Avril 1833.)

Die organische Chemie hat, durch die unermüdlichen Anstrengungen der neueren Chemiker, seit einigen Jahren so grofse Fortschritte gemacht, dafs eine vor 10 Jahren genau untersuchte Substanz jetzt noch Gegenstand langer, mehr oder minder interessanter Diskussionen werden kann; es begreift sich dies leicht: da sich nämlich die Erfahrungen stets vermehren, so kommen unaufhörlich neue Thatsachen, entschleiern sich neue Gesetze und bald mufs ein Körper, obgleich er seine Natur nicht änderte, unter einem ganz andern Gesichtspunkte betrachtet werden, als es bisher geschehen: das Asparagin und das Bittermandelöl sind unverwerfliche Beispiele davon. Durchdrungen von dieser Wahrheit, habe ich eine neue Untersuchung einiger Substanzen unternommen, welche früher schon geschätzte Arbeiten veranlafsten.

Die Elementaranalyse der unmittelbaren Principe vegetabilischer oder animalischer Natur hat unermefsliche Fortschritte gemacht. Man weifs, dafs die ersten Chemiker, welche sich mit diesen glänzenden Arbeiten beschäftigten, die Herren Gay-Lussac und Thenard sind.

Um die Zusammensetzung einer organischen Materie kennen zu lernen, ersann Herr Gay-Lussac mehrere Instrumente, mit deren Hülfe die ehemals so schwierige Elementaranalyse eine sehr gewöhnliche Laboratoriumsarbeit wird, und ich bin mit Herrn Dumas überzeugt, dafs die Analyse eines Thonerdeminerals schwieriger ist.

Wenn man das Verhältnifs der Bestandtheile einer organischen Materie nach der Methode des Herrn Gay-Lussac

ausmitteln will, so verbrennt man dieselbe mit Kupferoxyd und fängt das Gas in einem Gasometer von eigenthümlicher, allen Chemikern bekannter Gestalt auf. Der Apparat ist voll Luft, da aber die Einrichtung des Gasometers dieselbe leicht zu schätzen erlaubt, so erwächst dadurch kein Nachtheil.

Wenn das, sich während des Versuchs erzeugende, Gas von derselben Natur wäre, wie die in dem Apparat vorher enthaltene Luft, so wäre das Problem gänzlich gelöst; allein das Instrument ist anfangs mit Luft, nach dem Versuch aber mit Kohlensäure angefüllt, was gleichgültig wäre, wenn nicht in beiden Fällen eine Absorbtion statt fände, welche Erscheinung, wie wir wissen, je nach der Temperatur, dem Druck und der Natur des Gases auffallend zunimmt; die Kohlensäure ist in gröfserem Maafse verdichtet, als die atmosphärische Luft, das schwefligsaure Gas mehr, als die Kohlensäure, und endlich noch andere wieder mehr, als die letztere. Einige Beispiele werden die Diskussion klar machen.

Eine Röhre von 45 Kubikcentimeter räumlichen Inhalts ward mit Kupferoxyd wie zu einer Elementaranalyse gefüllt und mit einer Röhre der Gay-Lussac'schen Luftpumpe in Verbindung gesetzt, während die andere Röhre dieser Luftpumpe mit dem Gasometer desselben Autors in Verbindung war. Man machte die Röhre luftleer, nachdem der Seitenhahn der Pumpe geschlossen worden und nachdem man aus der graduirten Glocke die darin enthaltene Quantität Luft abgelassen hatte, öffnete man den Hahn, um die in der Glocke enthaltene Luft mit der Röhre in Verbindung zu setzen. Im Augenblick stieg das Quecksilber in dem Gasometer in die Höhe, letzterer senkte sich und die Absorbtion war = 35 Kubik-Centimeter; sie war bei einer Reihe von Versuchen immer dieselbe. Als ich hierauf trockene Kohlensäure in die Glocke gab und das Experiment wiederholte, war die Absorbtion zuerst = 37 Kubik-Centimeter und nach

5 Minuten = 39. Es ist demnach augenscheinlich, dafs das Kupferoxyd mehr Kohlensäure verdichtete, als atmosphärische Luft.

Die Absorbtion durch das Kupferoxyd ist nicht sehr bedeutend und ich hatte sie für gröfser gehalten; allein ich mufs bemerken, dafs das Kupferoxyd, dessen ich mich zu meinen Untersuchungen bediene, sehr dicht und wie krystallisirt ist; es besitzt eher eine blaue, als schwarze Farbe, und in dem Sonnenlichte sieht man darin sehr leicht das glänzende einer Krystallisation.

Nach diesen Thatsachen sieht man, dafs dieselbe Erscheinung auch bei den Elementaranalysen stattfinden und deren Resultate mehr oder minder unrichtig machen mufs.

Jedoch kann man durch eine Modifikation in der Operationsart den Apparat des Herrn Gay-Lussac zu dem genauesten Instrumente machen; ich führte auf diese Weise eine grofse Anzahl sehr genauer Analysen aus. Ich nenne sie genau, weil ich dazu nur Materien von wohlbekannter Zusammensetzung wählte.

Ich will die Methode ausführlich beschreiben.

In eine hinreichend lange Röhre von grünem Glas gibt man das Gemisch von der Materie mit Kupferoxyd, bedeckt dasselbe mit einer 2 — 3 Zoll langen Lage reinem Kupferoxyd und dieses mit einer 3 Zoll langen Lage ausgeglühten Sandes. Auf diese Lage gibt man wieder eine 2te Lage des ersten Gemisches, dann wieder Kupferoxyd mit etwas metallischen Kupfers und zuletzt eine Lage Sand. Die Verbrennungsröhre verbindet man mit einer Chlorcalciumröhre und diese endlich mit dem Gasometer des Hrn. Gay-Lussac, dessen Glocke oben mit einem Hahn versehen seyn mufs. Die Verbrennungsröhre umgibt man mit 2 Hüllen von Rauschgold, für jede Schicht eine, und brennt nun die vorderste Schicht ab, mit der Vorsicht, dafs die hintere nicht zersetzt werde. Ist diese Portion verbrannt und der Apparat mit Gas gefüllt, so öffnet man den Hahn der Glocke und führt

sie in ihre erste Stellung zurück, was ohne die geringste Schwierigkeit geschieht. Nachdem der Hahn wieder geschlossen, schreitet man zur Verbrennung der 2ten Schicht, indem man diesmal die Röhre in ihrer ganzen Länge erhitzt, und nachdem die Absorbtion geschehen, läfst man das Volum des Gases ab. Die Verdichtung nach dieser 2ten Verbrennung mufs der ersten gleich seyn, denn das bei der 2ten Verbrennung erhaltene Gas ist von derselben Natur, wie das der ersten; die Analyse mufs demnach genau seyn, da die Umstände gleich sind.

Dies ist das Verfahren, welches ich befolgte, als Herrn Liebig's Methode bei uns in Frankreich bekannt wurde; ich studirte sie sogleich und sah bald, dafs sie, ihrer Einfachheit und der Beständigkeit ihrer Resultate wegen, allen bis jetzt bekannten vorgezogen werden mufs. Das Verfahren desselben Autors zur Bestimmung des Stickstoffs ist nicht so einfach, und ich ziehe die so vollkommene Methode des Herrn Gay-Lussac vor.

Zur Analyse stickstoffhaltiger Materien wende ich sehr oft eine Methode an, welche, der Beschreibung nach zu urtheilen, nicht sehr vollendet scheint, dennoch aber bewunderungswürdig genaue Resultate gibt; ich wende sie sehr häufig an, weil sie mich von der Wiederholung der Analyse dispensirt, wenn dieselbe durch die Seltenheit der Materie erschwert wird, und will sie kurz beschreiben, da ich mich derselben bei der Untersuchung der Substanzen bediente, welche den Hauptgegenstand meiner Abhandlung ausmachen.

Wir sind übereingekommen, dafs zur Bestimmung des Kohlenstoffs die Methode des Herrn Liebig am einfachsten und leichtesten ausführbar ist, ich mufs sie deshalb beibehalten, allein den Apparat so zurichten, dafs während der Verbrennung alles aufgefangen werden kann. Ich ziehe die Verbrennungsröhre an einem Ende zu einer Spitze aus, verschliefse sie und lasse sie gerade, anstatt sie in die Höhe zu

bringen, wie es Herr Liebig vorschreibt. Auf den Boden der Röhre gebe ich zuerst gröbliches Kupferoxyd, dann das Gemisch der Materie mit dichtem, körnigem Kupferoxyd und zuletzt eine Lage reines Oxyd mit etwas geglühtem metallischem Kupfer. Das offene Ende ziehe ich nun zu einer Röhre nach Herrn Berzelius Vorschrift aus, füge die Chlorcalciumröhre und den mit gänzlich farbloser Aetzlauge gefüllten Kaliapparat an und befestige an diesen eine mit einer Kugel versehene Röhre, welche mit einer in Kubik-Centimeter graduirte, mit Quecksilber gefüllte Glocke in Verbindung steht. Nachdem die Verbrennungsröhre mit einem Rauschgoldblatt umgeben worden, kann zur Verbrennung geschritten werden; allein vorher setze ich einen Gay-Lussac'schen Gasometer mit Quecksilber gefüllt, oder wenigstens dessen Wanne ganz nahe bei dem hinteren Ende der Röhre zurecht, so dafs sie mit der Spitze derselben mittelst einer Kautschukröhre leicht verbunden werden kann. Wenn die Verbrennung beendigt ist, nimmt man schnell das Feuer vom Roste hinweg und bricht die Spitze der Röhre erst dann ab, wenn das Quecksilber in die Gasleitungsröhre für den Stickstoff zu steigen droht. In dem Moment, da die Spitze abgebrochen ist, fallen beide Flüssigkeiten wieder zurück und die Luft durchstreicht den Apparat nun so heftig, dafs die Kohlensäure blasenweise in den Aetzkaliapparat dringt. So lange dies geschieht, hat man keinen Verlust an Gas zu befürchten und kann unterdessen den Gasometer mit der Spitze der Verbrennungsröhre verbinden. Man taucht nun die Glocke vorsichtig in das Quecksilber, um die Luft durch den Apparat zu pressen, welche dann alle Kohlensäure und alles Stickstoffgas mit sich hinaus nimmt. Die erstere wird von dem Aetzkali absorbirt und letzteres begibt sich mit der Luft in die graduirte Glocke. Die Luft mufs man übrigens vorher über Chlorcalcium streichen lassen. Eine Glasglocke von 180 Kubik-Centimenter ist grofs genug, um bei allen Versuchen der Art das Gas aufzunehmen. Ist man so weit ge-

kommen, so hat man nur noch das Gewicht der Chlorcalciumröhre und das des Aetzkaliapparates zu nehmen und endlich mittelst des Eudiometers die Luft in der Glocke zu analysiren, um die Quantität des Stickstoffs zu erfahren.

Wir werden später die Resultate sehen, welche mittelst dieses Apparates erhalten wurden, und sie mit denen vergleichen, die der Apparat des Herrn Gay-Lussac gab. Diese Methode scheint beim ersten Anblick fehlerhaft zu seyn, wegen der Veränderung, welche die Luft beim Durchgehen durch die noch heifse und viel reducirtes Kupferoxyd enthaltende Röhre erleiden müfste; ich gestehe, dafs ich selbst anfangs kein grofses Vertrauen darauf hatte; allein durch die Beständigkeit der erhaltenen Resultate ward ich zuletzt anderen Sinnes.

Die erste Materie, welche ich zu untersuchen gedachte, ist das Delphin, und verdanke die Idee zu dieser Arbeit der von Herrn Henry Sohn ganz kürzlich über denselben Gegenstand bekannt gemachten. Die von diesem Chemiker gegebene Analyse stimmt bei weitem nicht mit der meinigen überein; allein ich schreibe die Ursache dem Delphin, welches zu unsern Untersuchungen diente, zu, welches sehr wahrscheinlich nicht identisch war. Die Methode, welche ich zu dessen Darstellung befolgte, wird dies hinlänglich darthun.

Von dem Delphin.

Diese alkalische Substanz ward von den Herren Lassaigne und Feneulle entdeckt; sie erhielten dieselbe durch Behandlung der Stephanskörner auf die Weise, wie man das Opium behandelt, um das Morphin darzustellen; allein aufser dem, dafs diese Methode etwas lang ist, gibt sie auch nur geringe Ausbeute. Ich will kurz die Methode beschreiben, nach welcher ich das zu meinen Untersuchungen verwendete Delphin, welches ich für vollkommen rein halte, darstellte.

Vor allem mufs man graue, höchstens kastanienbraune Stephanskörner zu erhalten suchen, da die im Handel vorkommenden schwärzlichen Körner sehr arm an Delphin sind. Die Körner werden zu einem Teig zerstofsen, mit siedendem 36° starkem Alkohol ausgezogen und der Auszug destillirt, um den Alkohol wieder zu erhalten. Das zurückbleibende schwärzlich-rothe, feste und sehr scharfe Extract läfst man mit sehr verdünnter Schwefelsäure so lange sieden, bis sich dieselbe nicht mehr färbt, oder besser, bis die Flüssigkeit durch Zusatz eines Mineralalkali's nicht mehr getrübt wird. Man erhält so alles Delphin als unreines Sulfat und trennt es gleichzeitig von einer grofsen Menge Fett. Man schlägt nun aus der Flüssigkeit durch eine Kalilösung oder Ammoniak das Delphin nieder und reinigt es auf folgende Weise: Man behandelt es mit siedendem Alkohol, kocht mit Thierkohle, filtrirt und dampft ab, um das Delphin zu gewinnen, welches nun von allen unorganischen Salzen frei und für den Handel hinlänglich rein ist. Manchmal verwandelt man es wieder in schwefelsaures Salz und schlägt die Lösung desselben wieder mit Kali nieder, um es sogleich in Pulverform zu haben, welches besser als das Pulverisiren im Mörser ist, weil das Pulver feiner, weifser und leichter wird.

Dies ist das Delphin, wie man es bis jetzt kannte; es unterscheidet sich von demjenigen, welches man bei den chemischen Fabrikanten findet, nur dadurch, dafs es schon etwas reiner ist. Man erhält von demselben 55 — 60 Gran aus dem Pfunde Stephanskörner; allein das so erhaltene Produkt ist noch nicht hinlänglich rein; es mufs noch der Einwirkung mehrerer Reagentien unterworfen werden, wodurch mehrere Substanzen abgeschieden werden, die wir nach einander untersuchen wollen.

Die organische Chemie ist in ihren Mitteln sehr beschränkt: Aether, Alkohol, Wasser und manchmal die Oele sind beinahe die einzigen Körper, deren man sich zum Ausziehen der organischen Elemente bedienen kann; sehr oft

wendet man auch schwache Säuren und verdünnte Alkalien an, allein nur sehr sparsam, und oft können durch diese Mittel gewisse Substanzen von unbekannter Natur nicht abgeschieden werden, da sich dieselben in allen Agentien mit auflösen und sich unter der regelmäfsigen Form der gesuchten Materie der Abscheidung widersetzen. Durch wiederholtes Auflösen und Niederschlagen werden sie endlich weifs, so dafs sie mit der Substanz selbst verwechselt werden. Der Grad der weifsen Farbe steht dann nicht immer im Verhältnifs mit dem Grad der Reinheit, was man beim Auflösen in Säuren bemerkt, denn in diesem Falle sind die Lösungen fast immer gefärbt und selten der Krystallisation fähig, während manche Alkalien, wenn sie auch ziemlich gefärbt sind, dennoch hinlänglich rein seyn können, um unter denselben Umständen krystallisirbare Lösungen zu geben.

Das nach dem oben angegebenen Verfahren dargestellte Delphin enthält noch fremde Substanzen. Um diese abzuscheiden, versuchte ich ein Mittel, welches mir vollkommen gelang. Ich halte dasselbe für sehr wichtig in der organischen Chemie, denn seine Wirkung scheint ziemlich allgemein zu seyn, und es kann in allen den Fällen angewandt werden, wo eine organische Substanz durch Materien dieser Art verunreinigt ist. Es besteht darin, dafs man das Delphin in schwefelsäurehaltigem Wasser auflöst, die Lösung filtrirt und tropfenweise gewöhnliche oder mit der Hälfte ihres Gewichts Wasser verdünnte Salpetersäure hinzu gibt; es schlägt sich dadurch viel einer harzigen rostfarbenen, oft sehr schwarzen Materie nieder, während die Flüssigkeit, welche dadurch sehr sauer geworden, entfärbt wird. Man setzt so lange neue Säure zu, bis sich nichts mehr niederschlägt. Diese Erscheinung ist ziemlich merkwürdig, denn die Temperatur erhöht sich ein wenig und der Niederschlag bildet sich, wie dies unter dem Einflufs eines Alkali's geschehen würde. Man mufs Sorge tragen, dafs das schwefelsaure Salz gehörig mit Wasser verdünnt sey, denn sonst reifst die harzige Ma-

terie, wie ich mich davon überzeugte, Delphin mit sich fort. Man läfst nun das Ganze 24 Stunden lang ruhen, nach welcher Zeit sich das Harz an den Boden des Glases festgesetzt hat und die Flüssigkeit klar abgegossen werden kann. Die Flasche wird ausgewaschen und das Waschwasser der Delphinlösung zugefügt. Man zersetzt sie mit sehr verdünnter Kalilösung, wascht den Niederschlag auf dem Filter aus, löst ihn in Alkohol von 40°, filtrirt von neuem, destillirt den Alkohol ab, behandelt die harzige, leichtgelbe und sehr alkalische Materie mit heifsem destillirtem Wasser, um etwas Salpeter davon zu entfernen, und behandelt endlich mit Aether, welcher das Alkali auflöst und einen Rückstand hinterläfst, welchen wir jetzt untersuchen wollen.

Man hat gesehen, dafs das anfangs erhaltene Delphin aus 3 in Alkohol und in schwefelsäurehaltigem Wasser löslichen Substanzen bestand, wovon die eine durch Salpetersäure abgeschieden worden und die beiden andern, nach dem Niederschlagen durch Kali, durch Aether getrennt wurden, welcher das wahre organische Alkali, das Delphin, auflöste. Die durch Salpetersäure abgeschiedene harzige Substanz verdient keine grofse Aufmerksamkeit, da sie keinen bemerkenswerthen Charakter darbietet.

Ohne ein langes Studium auf die in Alkohol lösliche und in Aether unlösliche Substanz verwenden zu wollen, müssen wir uns doch mehr damit beschäftigen, als mit der vorhergehenden Materie, da sie eine sehr bedeutende Schärfe besitzt und nach der angegebenen Methode immer identisch erhalten werden kann. Wir wollen es

Staphisagrin

nennen. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur fest, leicht gelblich, fängt bei 200° Cels. an zu schmelzen, weiter erhitzt zersetzt es sich, hinterläfst aufserordentlich viel Kohle und entwickelt ammoniakalische Produkte.

Salpetersäure zerstört in der Wärme seine Eigenschaften

und verwandelt es in ein bitteres, saures Harz, von wenig Wichtigkeit, welches im Ansehen dem Gallenfett sehr ähnlich ist und, wie dieses, Stickstoff enthält. Chlor verändert es bei gewöhnlicher Temperatur nicht, bei 150° verändert es dasselbe, macht es dunkler, sehr brüchig und benimmt ihm seinen scharfen Geschmack; das Produkt ist übrigens zum Theil in Aether und Alkohol löslich und die Flüssigkeit besitzt nicht mehr die Schärfe des Staphisagrin's. Verdünnte Säuren lösen es wie die organischen Alkalien auf, allein ohne wahre salzartige Verbindungen damit zu bilden. Wasser löst nur einige Tausendtel davon und erhält dadurch einen scharfen Geschmack.

0,325 Staphisagrin gaben: 0,866 Kohlensäure = 0,2399 Kohlenstoff und 0,255 Wasser = 0,0283 Wasserstoff. Bei demselben Versuch erhielt ich 0,01865 Stickstoff in Gewicht.

Nach der Methode des Herrn Gay-Lussac erhielt ich 5,82 pCt. Stickstoff, was sich, wie man sieht, der ersten Zahl sehr nähert. Es ergibt sich demnach für die Zusammensetzung der Materie:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	73,566	16	73,89
Stickstoff	5,779	1	5,35
Wasserstoff	8,709	23	8,67
Sauerstoff	11,946	2	12,09

Delphin.

Das nach dem angegebenen Verfahren dargestellte und gereinigte Delphin besitzt eine leicht-gelbe Farbe, wird zu Pulver zerrieben fast weiſs, ist fest, löst sich in Aether, besser noch in Alkohol, kaum in Wasser bei allen Temperaturen. Es besitzt einen durch seine Schärfe unerträglichen Geschmack, kratzt hauptsächlich in dem Halse und hält lange an. Es krystallisirt nicht.

Es schmilzt bei 120°, in stärkerer Hitze zersetzt es sich und hinterläſst sehr viel Kohle.

Verdünnte Säuren lösen es ohne Veränderung auf; concentrirte hingegen zersetzen es auf verschiedene Weise. Schwefelsäure röthet es anfangs und verkohlt es zuletzt; Salzsäure zeigt nichts ähnliches; Salpetersäure löst es bei gewöhnlicher Temperatur nur schwer, in der Wärme verhält sie sich dagegen ungefahr wie mit dem eben studirten Körper. Chlor scheint eine bezeichnendere Wirkung darauf zu haben; bei gewöhnlicher Temperatur hat es keine Wirkung darauf, allein bei 150 — 160° greift es dasselbe heftig an, färbt es grün, dann dunkelbraun und macht es auſserordentlich zerreiblich und es bildet sich Chlorwasserstoffsäure während des Versuchs. Die Masse, welche vorher in Alkohol löslich war, ist es nun nur noch theilweise; Aether löst auch nur einen Theil davon und dieser ist verschieden von dem in Alkohol gelösten; zuletzt bleibt ein dunkel kastanienbrauner Rückstand. Das Verhältniſs des Stickstoffs ist bei diesen 3 Körpern genau dasselbe: ich fand es in dem einen wie 1 : 15,26, bei dem andern = 1 : 15,30 und bei dem durch Aether erhaltenen = 1 : 15,10. Der Unterschied ist so gering, daſs er nur von der Analyse herrühren kann. Diese Beobachtung ist ziemlich wichtig und erklärt nur schwer den Unterschied in der Löslichkeit und dem äuſseren Ansehen, der in Alkohol lösliche Theil färbte diesen schmutzig dunkelgelb; die ätherische Lösung war roth und der Rückstand fuchsroth. Es ist sehr wahrscheinlich, daſs in diesen 3 Körpern der Sauerstoff nicht in gleichem Verhältniſs war, wenn man annimmt, daſs sie noch Wasserstoff enthielten, oder man müſste annehmen, daſs in denselben die Atome ungleich ineinander gelagert seyen und sie als isomerisch betrachten.

Ich glaubte nicht, eine vollständige Analyse dieser Materien machen zu müssen, da sie keine bestimmte Formen zeigten und äuſserlich keine andere Kennzeichen besaſsen, als die der Harze; wenn ich in der Untersuchung dieser Substanzen so weit gegangen bin, so geschah dies nur, um

genau die Wirkung des Chlors auf das Delphin zu zeigen und welche Bestandtheile desselben vorzugsweise angegriffen werden.

0,500 Delphin gaben: 1,387 Kohlensäure = 0,3835 Kohlenstoff und 0,400 Wasser = 0,0444 Wasserstoff.

Eine andere Analyse gab von 0,258 Materie:

Kohlensäure 0,7148

Wasser 0,206

Stickstoffhaltige Luft 120 Kubik-Centimeter, bei 12° und 76 Luftdruck. Sie enthielt bei 0° und 0,76 Luftdruck 11,88 Stickstoff im Ueberschufs, dessen Gewicht 15,06 beträgt.

Diese Analysen geben in 100 Theilen:

	I.	II.
Kohlenstoff	76,69	76,58
Wasserstoff	8,88	8,86
Stickstoff		5,84

Ein anderer Versuch zur Bestimmung des Verhältnisses des Stickstoffs zum Kohlenstoff, nach der Methode des Herrn Gay-Lussac, d. h. durch Verbrennung im luftleeren Raum, gab folgende Resultate. Eine unbekannte Menge Substanz gab 340 Kubik-Centimenter Gas bei 14° und einem Druck von 0,763. Von diesem Gas wurden 329 K.C. vom Kali absorbirt. Für 0° Temperatur und 76 Barometerstand, die Tension des Wasserdampfs mit in Rechnung gezogen, erhalten wir:

Absorbirtes Gas	327,97
Kohlenstoff darin	179,80
Stickstoff in Volum	10,97
Gewicht desselben	13,90

Dies gibt für die Zusammensetzung des Delphins:

		Atome	
Kohlenstoff	76,69	27 =	2063,826
Stickstoff	5,93	2 =	177,036
Wasserstoff	8,89	38 =	237,120
Sauerstoff	7,49	2 =	200,000

In 2 Versuchen, welche ich zur Ausmittelung des Mischungsgewichts des Delphins nach der Methode des Herrn Liebig anstellte, erhielt ich folgende Resultate:

150 Delphin absorbirten 26 Salzsäuregas = 17,33 in 100 Th.
271 » » 48 » = 17,71 »

Aus dem Mittel dieser Versuche berechnet, ist das Mischungsgewicht der Materie = 2597. Ich lasse die Brüche hinweg, weil diese Zahl hinreicht, um Zutrauen zu der aus der Elementaranalyse erhaltenen zu geben, welche 2677,982 ist. Berechnet man nach diesem Atomgewicht die Analyse, so erhält man:

Kohlenstoff	77,03
Stickstoff	6,61
Wasserstoff	8,86
Sauerstoff	7,50

Von dem Veratrin.

Diese im höchsten Grade Niesen erregende, von den Herren Pelletier und Caventou und fast gleichzeitig von Herrn Meifsner entdeckte organische salzfähige Base findet sich in der weifsen Niefswurz, dem Sabadillsamen und wahrscheinlich noch in vielen andern Pflanzen dieser Art. Es ist eine ziemlich seltene und nach den bekannten Methoden, besonders nach denjenigen, welche basisch essigsaures Blei vorschreiben, schwer darstellbare Substanz; wenn man aber die Methode anwendet, welche ich bei dem Delphin angegeben, erhält man sie ohne die geringste Schwierigkeit, und wenn man sie nicht mit Salpetersäure reinigt, was für den Handel

ganz unnöthig ist, so erhält man ganz gut eine Drachme Veratrin von 1 Pfund Sabadillsamen.

Das so erhaltene Veratrin ist noch nicht rein genug, um studirt werden zu können, wie dies die nachfolgenden Versuche zeigen werden. Es stellt ein gelbes, brüchiges und schmelzbares Harz dar, welches in Pulverform weifs erscheint, jedoch in Alkohol oder in saurem Wasser gelöst gelbe Auflösungen gibt. Es ist dies um so mehr ein Zeichen seiner Unreinheit, als seine Lösung unter keinen Umständen zum Krystallisiren zu bringen ist. Verdünnt man obige Lösung des Veratrins in schwefelsaurem Wasser hinlänglich und setzt tropfenweise Salpetersäure zu, so erhält man einen reichlichen schwarzen pechartigen Niederschlag; nachdem sich die Flüssigkeit geklärt hat, erhält man durch Zersetzung mit sehr verdünnter Kalilauge die alkalische Materie, welche man nur noch kalt auszuwaschen und in siedendem Alkohol von 40° aufzulösen hat, um sie von allen unorganischen Salzen zu befreien. Man erhält so ein leicht-gelbliches Harz, welches wenigstens 3 Substanzen enthält, wovon die eine neu ist und vollkommen krystallisirt erhalten werden kann. Um diese Materien von einander zu trennen, behandle ich die erhaltene Masse mit siedendem Wasser. Die Flüssigkeit färbt sich gelb und enthält viel von der Materie und gleichzeitig auch die neue aufgelöst, welche sich beim Erkalten in blafsröthlichen Krystallen absetzt. Diese Substanz werde ich später unter dem Namen Sabadillin studiren, und zeigen, dafs sie von dem Veratrin vollkommen verschieden ist. Die Mutterlauge enthält nur noch Spuren dieser Materie, welche man durch die bekannten Mittel vollends entfernt, und enthält viel einer Substanz, welche sich, in dem Maafse als die Flüssigkeit concentrirter wird, in öligen Tröpfchen auf derselben ansammelt. Nach dem vollständigen Abdampfen ist diese Substanz harzig, röthlich gefärbt und sehr scharf. Ich werde sie flüchtig unter dem Namen Sabadill-Gummiharz untersuchen.

Nachdem das alkalische Extract mit Wasser behandelt worden, erschöpft man sie mit Aether und erhält, wenn man die Lösung in einem passenden Gefäfs an der Luft stehen läfst, eine fast weifse, pechähnliche Materie, welche, im luftleeren Raume leicht erhitzt, zuletzt brüchig wird. Es ist das Veratrin der Herren Pelletier und Caventou.

Das vom Aether zurückgelassene trocknete stark aus; es ist, wie man eben gesehen, unlöslich in Wasser und Schwefeläther. Es ward in Alkohol aufgelöst und dieser hinterliefs dasselbe beim Abdampfen in Form eines Harzes, welches wir *Helonin* *) nennen wollen.

Von dem Helonin.

Dieser Körper ist braun, unlöslich in Aether und Wasser, bei gewöhnlicher Temperatur fest, bei 185° flüssig; stark erhitzt zersetzt er sich unter Ausstofsung stickstoffhaltiger Produkte. Er verbindet sich mit verdünnten Säuren, ohne sie zu sättigen und irgend eine krystallisirbare Verbindung damit zu geben. Seine Darstellung ist leicht und das hierzu angegebene Mittel treu und sicher. Salpetersäure verwandelt ihn weder in Kleesäure, noch in eine andere Säure. Chlor gibt damit eben so wenig bemerkenswerthe Erscheinungen. Die Alkalien schlagen ihn aus seinen sauren Auflösungen nieder, ohne sich damit zu verbinden.

In dem Apparat des Herrn Liebig analysirt, gaben 0,350 Materie 0,84 Kohlensäure = 0,2358 Kohlenstoff und 0,227 Wasser = 0,0252 Wasserstoff. In 100 Theilen:

Kohlenstoff	67,39
Wasserstoff	7,20

*) Couerbe nennt diesen Stoff Veratr*in*, die Salzbase Veratr*ine*; anstatt dieser leicht zu verwechselnden Namen wählten wir neuen Gattungsnamen *Helonias*, den Don der Mutterpflanze des Sabadillsamens beilegt. D. R.

Bei einer andern Analyse gaben 0,210 Materie:

Kohlensäure 0,501

Wasser 0,145

Stickstoffhaltige Luft 75 Kubik-Centimeter bei 12° und 0,762 Barometerstand.

Dieses Gas enthielt in 100 Theilen 17 K.C. Stickstoffgas im Ueberschufs; demnach 12,95 auf 75 K.C., was 13,9 Stickstoff in Gewicht gibt.

Diese Analyse stimmt hinsichtlich des Stickstoffs vollkommen mit der nachfolgenden, nach der Methode des Hrn. Gay-Lussac ausgeführten, überein: ich erhielt bei 16° und 0,755 Barometerstand von einer unbekannten Quantität Materie 300 K.C. Gas, wovon 288 durch Kali absorbirt wurden. Dies gibt bei 0° und dem Normal-Barometerstand 10,70 Stickstoffgas und 265,38 Kohlensäure; demnach 6,28 auf 100 Th. Veratrin. Man erhält diese Zahl aus der Proportion 145 : 13,56 :: 67,39 : x = 6,28.

Da diese Analyse mit der ersten übereinstimmt, so werde ich die Mittelzahl zur Berechnung auf Atome nehmen.

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	67,39	14 = 1042,132	67,67
Stickstoff	6,28	1 = 88,518	5,64
Wasserstoff	7,20	18 = 112,320	7,15
Sauerstoff	19,13	3 = 300,000	19,54

Das berechnete Resultat ist wenig von dem direct gefundenen verschieden, und die gröfseste Abweichung ist kaum nur bei dem Stickstoff merkbar.

Von dem reinen Veratrin.

Wir haben schon einige Worte über diese Substanz gesagt und ein Mittel angegeben, um sie immer gleichartig zu erhalten. Da dieselbe schon sehr gut von den Herren Pelletier und Caventou untersucht ist, so werde ich hier nur einige, diesen Autoren entgangene, Eigenschaften zufügen.

Digitized by Google

Das Veratrin erscheint in Gestalt eines fast gänzlich weifsen, unkrystallisirbaren, festen, zerreiblichen und bei einer Temperatur von 115° Cels. schmelzenden Harzes. Die Autoren haben dessen Schmelzpunkt viel niedriger gefunden, und ich weifs nicht, woher dieser Unterschied kommen mag. Dieser Körper reagirt gleich einem Alkali auf die geröthete Lackmustinktur, verbindet sich mit den Säuren, sättigt sie und bildet mit mehreren derselben krystallisirbare Salze. Er ist fast ganz in Wasser unlöslich; Alkohol und Aether sind die besten Lösungsmittel. Chlor zeigt keine bemerkenswerthe Einwirkung auf diese Substanz.

Ich sagte, dafs die Säuren mit dem Veratrin krystallisirbare Salze bilden; diese Eigenschaft ist nicht von den Entdeckern dieses Alkali's bemerkt worden, denn sie haben keines seiner Salze beschrieben, und aufserdem hat niemand, so viel ich weifs, eine Bemerkung der Art gemacht. Da ich ein vollkommen reines schwefelsaures und ein salzsaures Salz erhalten habe, so will ich kurz davon reden.

Schwefelsaures Veratrin.

Man erhält dasselbe durch Zusammenreiben des Veratrins mit etwas Wasser, welches mit Schwefelsäure angesäuert worden. In dem Maafse, als man umrührt, wird die Masse sehr dick und schäumig, und wenn dies geschehen, kann man das Alkali als gesättigt betrachten; man setzt dann etwas mehr Wasser zu und erwärmt im Wasserbade, um eine vollkommene Auflösung zu erhalten. Man erleichtert die Operation, wenn man die Flüssigkeit etwas sauer macht. Wenn alles aufgelöst ist filtrirt man und stellt ruhig hin, worauf sich denn nach 2 — 3 Tagen ein Anfang der Krystallisation zeigt. Sobald sie beendigt ist, gieſst man die Flüssigkeit ab, wäscht das Salz und trocknet es zwischen Fliefspapier. Das so erhaltene schwefelsaure Veratrin stellt lange sehr zarte Nadeln dar, welche mir 4seitige Prismen zu seyn schienen. Es besteht aus:

Veratrin 100,00
Säure 14,66

Wenn es erwärmt wird, so schmilzt es, verliert sein Krystallwasser, welches 2 Atome beträgt, und verkohlt sich sogleich unter Ausstofsung weifser, mit schwefliger Säure vermischter Dämpfe.

Salzsaures Veratrin.

Wenn man einen Strom von trocknem Salzsäuregas über das Veratrin leitet und die Masse in Wasser auflöst, ohne sie vorher durch einen Strom von Kohlensäure oder atmosphärischer Luft von dem Säureüberschufs zu befreien, oder wenn man, wie bei dem schwefelsauren Salz, das Veratrin mit sehr verdünnter Salzsäure sättigt und die Lösung sich selbst überläfst, so erhält man in dem einen, wie in dem andern Falle Krystalle von salzsaurem Veratrin; sie sind aber weniger hart und weniger lang, als die des schwefelsauren. Es ist sehr löslich in Wasser und Alkohol und zersetzt sich sehr leicht in der Wärme. Es ist zusammengesetzt aus:

3418,554 Base = 1 At.
455,130 Säure = 1 At.

Das Veratrin gab bei der Analyse von 0,500 Materie 1,28 Kohlensäure und 0,344 Wasser; für 100 Substanz demnach

Kohlenstoff 70,786
Wasserstoff 7,636

Bei demselben Versuch erhielt ich 127 K.C. stickstoffhaltige Luft (bei 11° und 0,77 Barometerstand), welche 21,47 Stickstoff im Ueberschufs enthielt. Diese reduciren sich nach den Correctionen der Temperatur, des Luftdrucks und der Tension des Wasserdampfs auf 21,34, woraus sich für die Zusammensetzung des Veratrins die folgenden Zahlen ergeben:

Kohlenstoff 70,786
Stickstoff 5,210
Wasserstoff 7,636
Sauerstoff 16,368

Eine zweite Analyse nähert sich der ersten aufserordentlich, denn ich erhielt von 0,337 Materie

Kohlensäure	0,859
Wasser	0,233

Auf der andern Seite gab eine unbestimmte Menge Substanz 681 K.C. Gas (bei 10,5° C. und 0,765 Barometerstand), wovon 22 nicht von Kali absorbirt wurden. Dies gibt bei 0° und dem Normal-Barometerstand 629,88 Kohlensäure = 345,30 Kohlenstoff und 26,63 Stickstoff in Gewicht; demnach

Kohlenstoff	70,48
Stickstoff	5,43
Wasserstoff	7,67
Sauerstoff	16,42

Die erste Analyse entspricht:

				Berechnet.
34	Atomen	Kohlenstoff	= 2598,892	71,247
2	»	Stickstoff	= 177,036	4,850
43	»	Wasserstoff	= 268,320	7,510
6	»	Sauerstoff	= 600,000	16,394

Von dem Sabadillin.

Das Sabadillin wird dargestellt, wie ich es schon oben angegeben habe. Es stellt kleine Krystalle dar, welche, von einem gemeinschaftlichen Mittelpunkt ausgehend und nach der Peripherie divergirend, einzelne Sterne bilden. Die Form eines einzelnen Krystalls ist ziemlich schwer zu bestimmen; sie schien mir 6seitig zu seyn.

Es ist weifs, von unerträglicher Schärfe, fängt bei 200° an zu schmelzen und sieht dann bräunlich und harzig aus. aus. Steigert man die Temperatur, so wird es schwarz, gibt einen leichten Rauch und zersetzt sich dann gänzlich mit Hinterlassung einer beträchtlichen Menge Kohle, wenn man den Versuch in einer Röhre anstellte.

Wasser löst das Sabadillin in gelinder Wärme ziemlich gut auf und läfst es beim Erkalten in mehr oder minder

regelmäfsigen Krystallen wieder fallen; allein hierzu mufs die Flüssigkeit etwas concentrirt seyn oder sie mufs gleichzeitig etwas Gummiharz enthalten. Diese Eigenschaft des Sabadillin's, sich vollkommen in Wasser aufzulösen und zu krystallisiren, sind 2 Eigenschaften, welche es von dem Veratrin unterscheiden.

Alkohol ist das beste Lösungsmittel des Sabadillin's, er löst mehrmals sein gleiches Gewicht davon, allein die Materie kann niemals daraus krystallisiren. Aether löst keine Spur davon; ein drittes Kennzeichen, welches es noch von dem Veratrin unterscheidet, denn dieses löst sich, wie wir gesehen haben, sehr gut in Aether.

Concentrirte Schwefelsäure bräunt und verkohlt es; allein gehörig verdünnt bildet sie damit ein krystallisirbares Salz. Chlorwasserstoffsäure verhält sich eben so. Salpetersäure zersetzt es in der Wärme gänzlich und verwandelt es in ein saures Harz, ohne Spuren von Kleesäure zu bilden. Chlor gibt damit keine wichtige Reaction, es benimmt ihm seinen Wasserstoff und hinterläfst es in Gestalt einer braunen zerreiblichen Masse.

Das Sabadillin ist stark alkalisch und sättigt eine ziemlich bedeutende Quantität Säure. Das schwefelsaure Salz enthält:

Sabadillin	100
Säure	19

0,637 krystallisirtes Sabadillin verloren im luftleeren Raum bei einer Temperatur von 180° Cels.: 0,061 = 9,58 pCt.

0,612 unter denselben Umständen, verloren 0,058 = 9,49 pCt.

0,400 geschmolzene Substanz gaben 0,93 Kohlensäure und 0,247 Wasser; in 100 Theilen:

Kohlenstoff	64,287
Wasserstoff	6,850

0,372 gaben 0,86 Kohlensäure und 0,232 Wasser; in 100 Theilen:

Digitized by Google

Kohlenstoff 64,09
Wasserstoff 6,92

In dem letzten Versuch wurden bei 12° und 76 Luftdruck 130 K.Cent. stickstoffhaltige Luft erhalten, welche 97,78 pCt. Stickstoff und demnach 18,78 dieses Gases im Ueberschufs enthielt; folglich 24,41 auf 130, bei 0° und Normal-Druck = 23,31. Diese wiegen 29,545 für 372 Sabadillin und betragen demnach 7,94 pCt.

Eine andere Analyse, nach Herrn Gay-Lussac's Methode, gab 157 K.C. Gas, bei 9,2° und 0,765 Druck. Davon wurden 149 vom Aetzkali bei 0° und 76 Druck absorbirt, wonach sich das Gas auf 152,71 und der Stickstoffrückstand auf 7,77 = 9,84 in Gewicht berechnet. Mittelst der Proportion 79,456 : 9,84 :: 64,287 : x = 7,961 erhält man eine Zahl, welche nur wenig von der ersten, nach meiner Methode erhaltenen, abweicht; in der That ist in beiden Versuchen das Verhältnifs des Stickstoffs zum Kohlenstoff = 1 : 8. Aus den Mittelzahlen berechnen sich für das Sabadillin die folgenden Zahlen.

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	64,18	20	64,55
Stickstoff	7,95	2	7,50
Wasserstoff	6,88	26	6,85
Sauerstoff	20,99	5	21,10

Das aus der Analyse des schwefelsauren Salzes erhaltene Mischungsgewicht des Sabadillin's ist = 2637,684. Dieses stimmt zwar bei weitem nicht mit dem Mischungsgewicht aus der Elementaranalyse, welches = 2368,036 ist; wenn man aber 2 At. Wasser in diesem Körper annimmt, wie es die vorhergehenden Analysen anzuzeigen scheinen *), so erhält man 2593, welches wenig von dem ersten abweicht.

*) Nach der Berechnung dieser Analysen enthält das Sabadillin 2¼ At. Wasser auf 2368; allein es ist wahrscheinlich, dafs ich hierbei einen Irrthum begangen habe und dafs es blos 2 At. Wasser enthält.

Nach dieser Ansicht verbände sich die neue Substanz mit den Säuren im hydratischen Zustande, und seine wahre Formel wäre dann $C^{20} N^2 H^{10} O^7$, oder wenn man lieber will: $C^{20} N^2 H^{26} O^5$ = wasserfreiem Sabadillin + Aq^2 = krystallisirtem (Sabadillin bi-hydrat), so wie es in seinen Verbindungen enthalten zu seyn scheint.

Nach dieser Ansicht schien es auch, als wenn das Wasser auf die Alkalität der Materie Einfluſs hätte. So viel ist gewiſs, daſs die Auflösung des wasserfreien Sabadillin's in absolutem Alkohol kaum eine alkalische Reaction zeigt, während die Lösung des krystallisirten in demselben Alkohol sehr stark alkalisch reagirt.

Diese Erscheinung ist ohne Zweifel sehr sonderbar, aber nach allem dem, was wir bis jetzt über die Gegenwart oder Abwesenheit des Wassers in den unmittelbaren Grundstoffen wissen, darf uns nichts der Art verwundern. Es ist nur eine Thatsache neben einer andern, an welche sich, woran nicht zu zweifeln, eine groſse Anzahl anderer, vielleicht noch überraschenderer, anreihen werden, welche beweisen werden, daſs das Wasser, obgleich eine indifferente Flüssigkeit, dennoch die Fähigkeit besitzt, die kleinsten Theilchen der Körper zur Erlangung von Eigenschaften zu disponiren, welche sie vorher nicht besaſsen, sey es nun indem es deren Lagerung verändert, oder daſs es als Leiter deren Eigenschaften dient.

Von dem Sabadillin-Gummiharz oder Sabadillin-mono-hydrat.

Man hat so eben gesehen, daſs das Sabadillin als eine mit 2 At. Wasser verbundene Base betrachtet werden kann. Die unter dem Namen Gummiharz angekündigte Materie besitzt, obgleich sie im luftleeren Raum, wenn sie auch darin erhitzt wird, nichts verliert, dennoch eine Zusammensetzung, nach welcher sie als eine Verbindung von 1 At. wasserfreiem Sabadillin mit 1 At. Wasser betrachtet werden kann, wie

Digitized by Google

man dies später sehen wird. Allein das Wasser würde darin inniger und auf eine andere Weise gebunden seyn, als in dem krystallisirten Sabadillin, so dafs man nicht geradezu behaupten kann, dasselbe sey darin als fertig gebildetes Wasser enthalten, oder als Wasserstoff und Sauerstoff getrennt; das letztere möchte am wahrscheinlichsten seyn. Wie dem nun sey, ich lasse mich für den Augenblick gerne von den Ideen des Tages hinreifsen und enthalte mich aller hierauf bezüglichen Betrachtungen, in der Ueberzeugung, dafs sich diese Erscheinungen bald alle aufklären werden.

Das Sabadillin-Gummiharz ist sehr löslich in Wasser, röthlich, wird, im luftleeren Raum gelinde erhitzt, schwammig aussehend und vollkommen zerreiblich; es besitzt alkalische Eigenschaften, sättigt ungefähr eben so viel Säure, als die vorhergehende Substanz, gibt aber keine krystallisirbare Salze. Alkalien schlagen es aus seinen salzartigen Verbindungen nieder, ohne sich damit zu vereinigen. Es schmilzt bei 165°. Alkohol löst es mit der gröfsten Leichtigkeit; Aether löst nur Spuren davon. Salpetersäure, Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure zeigen nichts bemerkenswerthes bei ihrer Einwirkung auf diese Substanz.

Nach dem, was ich so eben gesagt habe, kann man leicht das Verhältnifs der Bestandtheile dieses Körpers voraussehen; jedoch will ich, ohne in die Einzelnheiten der Analyse einzugehen, das Mittel aus 2 mit der gröfsesten Sorgfalt, nach den obigen Methoden angestellten Analysen geben.

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	60,998	20	61,63
Stickstoff	7,230	2	7,13
Wasserstoff	7,251	28	7,04
Sauerstoff	24,521	6	24,20

Die Alkaloide verbinden sich mit den Säuren, wie die Mineralalkalien in einfachen Verhältnissen; dies ist eine durch alles, was wir bis jetzt über diese Körper wissen, wohlbewiesene Thatsache, denn ich wüfste nicht, dafs eine

Digitized by Google

Erfahrung diesem wichtigen Gesetze widersprochen hätte; man müfste sich denn dem System der bestimmten Proportionen gänzlich widersetzlich erklären, um ohne Thatsachen annehmen zu wollen, dafs dem nicht so sey. Es wäre demnach sehr angenehm, die Verbindungen der vegetabilischen Alkalien mit den Säuren durch einfache Formeln ausdrücken zu können.

Herr Berzelius, welchem wir die sinnreiche Art, die Körper durch Formeln zu bezeichnen, verdanken, wählte zur Bezeichnung der vegetabilischen Säuren das Zeichen —; er setzt diesen Strich über den Anfangsbuchstaben des Namens; so ist zum Beispiel $\overline{A}$ = Essigsäure und $\overline{O}$ = Oxalsäure etc. Herr Berzelius gibt uns nicht an, warum er dieses Zeichen vorzugsweise vor einem andern gewählt; allein wahrscheinlich geschah es, weil die Säuren negativ electrisch sind. Von dieser Idee ausgehend, schlage ich für die organischen Alkalien eine ähnliche Bezeichnung vor. Indem man über den Anfangsbuchstaben ihres Namens das Zeichen + setzte, würde man kurze und verständliche Formeln erhalten. Ich will nach dieser Regel die eben beschriebenen Salze bezeichnen, und diese Beispiele werden für alle anderen Salze mit organischer Basis hinreichen. *)

$\dot{De} + \underline{Ch}\,\underline{H}$ = chlorwasserstoffsaurem Delphinin.

$\dot{V} + \ddot{S}\,Aq^2$ = schwefelsaurem Veratrin.

$\dot{Sa} + Aq^2 + \ddot{S}\,Aq^4 = \dot{Sa} + \ddot{S}\,Aq^6$ = schwefelsaurem Sabadillin.

$\dot{Sa} + \ddot{S}\,Aq^5$ = schwefelsaurem Sabadillin-Gummiharz (Sabadillin-mono-hydrat).

---

*) Ich mufs bemerken, dafs alle diese so gebildeten Salze leicht sauer sind; allein dieser Säureüberschufs ist zu ihrer Bildung unerläfslich und deswegen habe ich wohl das Recht, sie als

Unter den so eben untersuchten Substanzen zeigt keine eine der merkwürdigen Erscheinungen, welche oft die bizarren Anomalien erklären, die man häufig im organischen Reiche findet; ich habe in meiner Abhandlung keine merkwürdige Transformation; allein es ist zu bemerken, dafs diese Erscheinungen fast immer nur an Substanzen beobachtet werden, die man gewöhnlich neutrale nennt, und selten an negativen oder positiven. So kennen alle Chemiker die schönen Beobachtungen des Herrn Liebig über das Bittermandelöl, die älteren des Herrn Dumas über das Oxamid, welche als Vorbild dienten, und die neueren der Herren Boutron-Charlard und Pelouze über das Asparagin; endlich habe ich selbst eine Substanz kennen gelehrt, welche, ohne den Glanz der eben genannten Materien um sich zu verbreiten, sich uns als eine Art Proteus zeigt (das Meconin). Sind diese Substanzen nicht alle vollkommen neutral? Keine unter ihnen ist sauer oder alkalisch, so dafs man sie für Verbindungen hielte.

Die in meiner Abhandlung untersuchten Körper besitzen fast alle einen gewissen Grad von Alkalität, und es scheint, dafs sie wegen dieses grofsen Charakters aller andern beraubt seyn müssen. Wie dem nun sey, die Alkalität der organischen Materien ist eine sehr merkwürdige Sache, welche die Chemiker noch nicht erklärt haben und, wie ich zweifle, niemals erklären werden; es scheint mir in der That eben so unmöglich zu sagen, warum das Chinin alkalisch ist, als die Leichtheit des Wasserstoffs und die Unschmelzbarkeit des Platins zu erklären. Es sind dies Eigenschaften, an welchen man den Körper erkennen kann, allein die Ursache der Eigenschaften wird immer unbekannt bleiben.

---

neutral zu betrachten und, von diesen Zusammensetzungen ausgehend, das Mischungsgewicht der darin enthaltenen Basen zu bestimmen, um so mehr, als das Verhältnifs der Säure immer constant ist.

Digitized by Google

Mehrere Chemiker glaubten mit Herrn Robiquet, die alkalische Eigenschaft gehöre dem Ammoniak, welches sich in der Materie befinde, da die Analyse stets Stickstoff in den vegetabilischen Alkalien nachwies; ohne Zweifel scheint es, als hätte der Stickstoff viel Einfluſs auf diese Erscheinung; allein man weiſs, mit welchem Scharfsinn diese Meinung von den Herren Dumas und Pelletier bestritten wurde, welche sie mit Zahlen angegriffen haben. Herr Liebig, berühmter deutscher Chemiker, welchen ich so oft in meiner Abhandlung citirt habe, machte vor kurzer Zeit eine merkwürdige Beobachtung, welche zu Gunsten der Idee des Herrn Robiquet über die Alkalität gewisser vegetabilischer Substanzen spräche; er beobachtete nämlich, daſs alle vegetabilische Alkalien 2 At. Stickstoff enthielten, genau dieselbe Quantität, welche sich in 1 Aeq. Ammoniak findet. Diese Beobachtung ist ohne Zweifel sehr merkwürdig, allein sie erklärt noch nicht die uns beschäftigende Erscheinung, denn wir finden mehrere Substanzen, welche 2 At. Stickstoff enthalten, ohne darum alkalisch zu seyn; was mich betrifft, so glaubte ich gerne, daſs wenn der Stickstoff als Ammoniak in dem Körper enthalten wäre, man nur ein Salz von dem Alkaloid bilden dürfte, um es zu zerlegen und das Ammoniak auszuscheiden, und in diesem Falle könnte die Materie keine Verbindung dieser Art eingehen; allein dies ist nicht also.

Ohne diese Erscheinung erklären zu wollen, bin ich fest überzeugt, daſs alle Elemente, welche den Körper constituiren, zur Hervorbringung derselben beitragen und daſs die Ursache eher physisch als chemisch ist: ich will damit sagen, daſs die Alkalität gänzlich von der Form und Aneinanderlagerung der Atome abhängt; gerne glaubte ich noch, daſs in den organischen Alkalien die einfachen Elemente auf eine solche Weise gruppirt sind, daſs das daraus entstehende Moleküle eine ganz besondere Form bekommt, welche für alle Alkaloide gleich wäre. Endlich möchte es sich mit dieser

Erscheinung eben so verhalten, wie die Electricität, welche sich, aus einem und demselben Körper ausströmend, uns auf 2 verschiedene Weisen zeigen kann, je nachdem der sie erzeugende Körper polirt oder rauh ist.

Uebrigens beweist diese Meinungsverschiedenheit, wie sehr wir noch in der Unwissenheit schweben, wenn wir das Spiel der uns umgebenden Wesen erklären wollen; sie beweist auch, dafs derjenige nicht immer ein Chemiker und Philosoph ist, der sich am Schreibtische den angenehmen theoretischen Träumereien und Speculationen hingibt, sondern vielmehr derjenige, welcher in seinem Laboratorium mühsame Untersuchungen zur Häufung von Erfahrungen anstellt, um später die beobachteten Erscheinungen aneinander zu reihen und Folgerungen daraus zu entwickeln, sey es nun zur Unterstützung der vorhandenen Theorie, oder zur Aufstellung eines neuen Systems.

Bemerkungen über Darstellung einiger narkotischen Alkaloide,

von

Rudolph Brandes.

Durch eine Reihe von Versuchen hatte ich mich im vorigen Jahre überzeugt, dafs das Atropin bei der Destillation der Belladonnablätter mit kaustischen Alkalien und Kalk zersetzt wird, und dafs dieses selbst, obwohl in minderem Grade, durch Bleioxyd geschieht, wenn man ein gereinigtes Belladonnaextract in Wasser aufgelöst, damit der Destillation unterwirft. Bei Anwendung von Alaunerdehydrat habe ich eine solche zersetzende Wirkung nicht beobachtet. Das in diesem Falle erhaltene Destillat reagirte nicht alkalisch,

besafs nicht den stinkenden und widerlichen Geruch, den die kaustischen Alkalien und Kalk aus der Belladonna erzeugen, es roch vielmehr fade, und bewirkte, auf die Pupille des Katzenauges gebracht, keine Erweiterung derselben, im hohen Grade aber war dieses der Fall mit der von der Alaunerde abfiltrirten, in der Retorte verbliebenen Flüssigkeit.

Auf diese Weise hatte ich die völlige Ueberzeugung erhalten, dafs die kaustischen Alkalien bei Einwirkung höherer Temperatur zur Darstellung des Atropins nicht geeignet sind.

Ein mit Weingeist und Bleiessig gereinigter Belladonnaauszug wurde verdunstet und der Rückstand mit Aether geschüttelt, so oft, als dieser sich noch färbte. Die ätherische Lösung hinterliefs eine braune Materie, die nur zum Theil in Wasser sich löste, welche Lösung aber höchst dilatirend auf die Pupille wirkte. Sie wurde mit Bittererde in Berührung gebracht, bei einer Temperatur von höchstens 30° R., und nach einiger Zeit filtrirt. Die von der Bittererde abfiltrirte geistige Flüssigkeit hinterliefs nach Einengen einen theils bräunlichen, theils gelblichweifsen krystallinisch-körnigen Rückstand, der mit Wasser behandelt wurde, welches sich wenig gelb färbte, und nach Verdunsten eine bräunliche, etwas hygroskopische Materie hinterliefs. Der in Wasser unlösliche Theil wurde in Alkohol aufgenommen und diese Auflösung gab bei freiwilligem Verdunsten einen ziemlich weifsen krystallinisch-körnigen, mit feinen Spiefschen untermischten Rückstand, der in Wasser wenig löslich war, in Alkohol und Säuren sich leicht auflöste, auch von Aether aufgenommen wurde, alkalisch auf geröthetes Lackmus wirkte, und in den kleinsten Mengen auf die Pupille gebracht, eine bedeutende Erweiterung derselben bewirkte. Diese Substanz war also identisch mit der bei dem früher erwähnten Versuche mittelst Bleioxydhydrat abgeschiedenen. Ich schlofs, dafs dieser Körper das *Atropin* sey. Aber auch die von der

Digitized by Google

ersten wässerigen Auflösung des Belladonnaauszugs nach der obigen Behandlung mit Bittererde abfiltrirte wässerige Flüssigkeit wirkte noch auf die Pupille, und durch Behandeln derselben, nachdem sie etwas eingeengt, mit Aether wurde ihr eine gelblichweifse, etwas zähe Materie entzogen, die der Aether beim Verdunsten hinterliefs, und die noch Atropin enthielt.

Von den mehrfachen Versuchen, die ich gegen Ende des vorigen Jahres in Gesellschaft des Herrn Heindorf anstellte, führe ich nur diese an.

Im Frühjahr dieses Jahres, nach Bekanntwerdung der schätzbaren Versuche von Geiger und Hesse über die Darstellung des Atropins, hatten wir folgenden Versuch in Arbeit.

Belladonnaextract wurde mit Wasser aufgelöst, mit Schwefelsäure vermischt, der reichliche Niederschlag abfiltrirt, die Flüssigkeit mit gereinigter Thierkohle behandelt, filtrirt eingeengt, mit kaustischer Kalilauge zersetzt, der abgesonderte gallertartige Niederschlag mit Alkohol behandelt, die Auflösung verdunstet, der Rückstand mit Wasser übergossen, das darin Ungelöste abgesondert, in schwefelsaurem Wasser aufgenommen, die filtrirte und eingeengte Flüssigkeit mit Alkohol vermischt, von dem Ausgeschiedenen die Flüssigkeit klar abgegossen, mit Wasser vermischt, der Spiritus verdunstet und die rückständige Flüssigkeit mit Aetzkalilösung zersetzt; der entstandene Niederschlag wurde in Alkohol aufgelöst, und die Auflösung dem Krystallisiren überlassen, wo das Atropin in kleinen schimmernden Krystallen erschien. Die Ausbeute war sehr gering, auf das Pfund Kraut betrug sie kaum einige Grane. Aus der alkalischen Flüssigkeit war durch Aether noch etwas unreines Atropin abzuscheiden.

Bei der geringen Ausbeute, die ich aus dem Kraut an Atropin erhalten hatte, wählte ich nun zur Darstellung desselben das von Mein unterdefs bekannt gewordene Verfahren.

Ich will hiervon nur bemerken, dafs ich von 5 Pfund Belladonnawurzel, die wenigstens zwölf Jahre alt seyn mochten, 34 Gran reines und noch einige Gran unreines Atropin erhielt, welches zu einer zähen, weifslichen Masse eintrocknete.

Das Atropin erscheint im reinsten Zustande als feine, farblose, prismatische Krystalle, die in der Regel einen perlmutterartigen oder schimmernden Glanz besitzen. Ich habe dasselbe einmal bei einer sehr schönen Krystallisation in fast ¼ Zoll langen Krystallen gesehen, die aber so dünn waren, dafs man auch unter der Lupe keine Bestimmung der Flächen machen konnte. Diese Krystalle waren stark glänzend, fast dem Demantglanz sich nähernd.

20 Gran des aus Alkohol krystallisirten Atropins nahmen in einer Temperatur von 60 — 70° R. nach mehreren Stunden kaum 0,2 Gran ab; dann fand keine weitere Gewichtsabnahme mehr statt. Der geringe Verlust rührte vielleicht von mechanisch eingeschlossener Feuchtigkeit her. Es scheint daher nicht, dafs das Atropin in seinem krystallisirten Zustande Wasser bindet.

Atropin wurde in einem Gläschen mit *Wasser* bis zum Kochen erhitzt. Als das Wasser kochte, aber nicht eher, flofs es zu einer durchsichtigen ölartigen Kugel, die nach dem Erkälten wieder erstarrte.

In Wasser ist das Atropin zwar auflöslich, doch übt die Temperatur einen grofsen Unterschied auf seine Löslichkeit aus. 1 Gran Atropin wurde mit kleinen Mengen Wasser geschüttelt, die nach und nach in 20 bis 10 Tropfen jedesmaligen Zusatzes vermehrt wurden, bis nach mehreren Tagen alles aufgelöst war. Es fand sich, dafs 1 Gran Atropin sich in 450 Granen Wasser von 15 bis 18° R. aufgelöst hatte.

1 Gran Atropin wurde mit 40 Tropfen Wasser bis zum Sieden erhitzt; es wurde flüssig und vertheilte sich beim Schütteln zu feinen Kügelchen oder ölartigen Tröpfchen. Es hatte sich viel Atropin aufgelöst. Es wurde nach und nach tropfenweise mehr Wasser zugesetzt, bis in der Hitze das

Atropin völlig sich aufgelöst zeigte. Die Auflösung war nach dem Erkalten wenig weifslich getrübt; sie wurde wohl verkorkt hingestellt, am folgenden Tage war sie ganz hell. Es hatte sich nichts wieder ausgeschieden. Als sie jetzt wieder gewogen wurde, fand sich, dafs 1 Th. Atropin in 47 Th. kochendem Wasser sich auflöst, und in dieser Wassermenge aufgelöst bleibt, wenn die Auflösung auch wieder bis zur gewöhnlichen Temperatur abgekühlt ist.

In *Alkohol* von 75 pCt. ist das Atropin sehr leichtlöslich. 1 Gran des letztern wurde nach und nach mit 5 Tropfen Alkohol in Berührung gebracht, und dieses tropfenweise fortgesetzt in Zwischenräumen von einer viertel bis halben Stunde. Es waren 10 Tropfen Alkohol nöthig, um das Atropin vollständig aufzulösen. Diese 10 Tropfen wogen 5 Gran, so dafs also 1 Theil Atropin in 5 Theilen Alkohol von gedachter Stärke sich auflöst. Derselbe Versuch wurde mit *absolutem Alkohol* angestellt. Von diesem waren 4,8 Theile zur Auflösung eines Theiles Atropin erforderlich.

In *gewöhnlichem Aether* ist das Atropin sehr leichtlöslich; von *absolutem Aether* erfordert es aber mehr. Zur Auflösung von 1 Gran Atropin waren 64 Tropfen absoluten Aethers nöthig. Diese wogen 36 Gran, so dafs mithin 1 Th. Atropin in 36 Th. absoluten Aether sich auflöst.

1 Gran Atropin wurde nach und nach mit 60 Tropfen *Terpentinöl* in Berührung gebracht. Bei der gewöhnlichen Temperatur war die Einwirkung unbedeutend, als das Gläschen aber, worin die Flüssigkeit sich befand, einer Temperatur von 40 bis 50° R. ausgesetzt wurde, fand sich nach einiger Zeit alles aufgelöst.

1 Gran Atropin wurde mit 20 Gran *Mandelöl* in Berührung gelassen, nach einigen Tagen hatte sich ein merklicher Theil aufgelöst; in einer Wärme von 50 bis 60° erfolgte eine vollständige Auflösung.

1 Gran Atropin wurde nach und nach mit 60 Tropfen Ammoniakflüssigkeit übergossen. Nach mehreren Tagen hatte

es sich nicht verändert. Durch Erwärmen aber löste es sich vollständig darin auf. Die Auflösung hinterliefs beim Verdunsten einen harzartigen durchscheinenden Ueberzug, der in wenig Wasser unter Abscheidung harziger Flocken sich löste.

Wurde Atropin mit kaustischer Kaliflüssigkeit in Berührung gebracht, so wirkte diese in der Kälte erst wenig auflösend, nach mehrstündiger Berührung zeigte sich eine geringe Ammoniakentwickelung, was noch nach zweitägiger Einwirkung der Fall war, noch mehr aber bei einer Temperatur von 40 — 50° R., wo die Kaliflüssigkeit sich bräunte und das Atropin bis zum dritten Theil verschwunden seyn mochte. Als die Flüssigkeit verdunstet wurde, so war das Atropin nach und nach völlig davon aufgenommen, und nach Verdunsten der Flüssigkeit blieb eine braune Masse zurück, die in Wasser sich auflöste, bei der Destillation dieser Auflösung Ammoniak ausgab, und durch Salzsäureüberschufs weifsliche Flocken fallen liefs, die in Alkohol löslich waren. Diese Auflösung gab durch Verdunsten eine zähe, nicht unangenehm balsamartig riechende Substanz, die in kaltem und heifsem Wasser unlöslich war.

Geröthetes Lackmuspapier wird von Atropin wieder blau gefärbt.

In verdünnter *Schwefelsäure*, *Salzsäure* und *Essigsäure* löst es sich leicht auf. Durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure wird es zerstört. 20 Gran Atropin wurden in Wasser verbreitet und eine Mischung von Schwefelsäurehydrat von 1,840 spec. Gew. und Wasser nach und nach hinzugetröpfelt, stets in mehrstündigen Zwischenräumen, bis eine völlige Auflösung des Atropins stattgefunden hatte. In diesem Falle reagirte die Flüssigkeit schwach sauer. Von der Schwefelsäure war eine Menge verbraucht, welche 3,6 Gran obigen Schwefelsäurehydrats enthielt, so dafs zur Auflösung jene 20 Gran Atropin 2,819 Gran Schwefelsäure im wasserleeren

Zustande aufgenommen hatten, oder 100 Atropin 14,09 Schwefelsäure aufnehmen würden.

Im Laufe dieses Sommers habe ich mit Herrn Flashoff jun., aus Essen an der Ruhr, auch das Kraut von Datura und Hyoscyamus auf Darstellung von Daturin und Hyoscyamin behandelt. Wir haben beide Körper erhalten, aber aus dem Kraut, wenigstens nach dem angewandten Verfahren, in so unbedeutender Menge, dafs es auf's Pfund Kraut kaum einige Grane betrug. Mit Alkohol und Bleiessig behandeltes Extract von Datura Stramonium wurde hierzu genommen. Die Auflösung desselben eingeengt, nochmals mit Thierkohle behandelt und mit Kali zersetzt, gab einen Niederschlag, der schnell ausgelaugt und dann mit Alkohol behandelt wurde. Dieser hinterliefs durch Verdunsten eine bräunliche körnige Substanz, die in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst wurde, was nur theilweise erfolgte. Aus der Auflösung wurde das Daturin durch Kali gefällt und, in Alkohol aufgelöst, dem Verdunsten überlassen, wo es in feinen glänzenden Prismen erhalten wurde, die in Wasser schwer löslich waren, in Alkohol sich leicht lösten, weniger in Aether, von Salz-, Essig- und Schwefelsäure aber aufgenommen wurden.

Beim Bilsenkraut habe ich dasselbe mit absolutem Alkohol ausgezogen und unter andern auch den Auszug nach dem von Mein angegebenen Verfahnen mit Kali und Schwefelsäure behandelt, und aus dem mit Wasser vermischten spirituösen Auszug, nach Abdestilliren des Alkohols, durch Kali einen Niederschlag erhalten, der mit Alkohol behandelt wurde, wie oben angegeben; aber auch hier war die Ausbeute so gering, dafs wir kaum einige Grane erhielten.

Das Daturin wie das Hyoscyamin werden also durch kaustische Alkalien sehr leicht zersetzt. Das Hyoscyamin erhielt ich bei andern Versuchen meist als eine gelbliche schmierige Masse, die aber, wie das reine Hyoscyamin, bedeutend erweiternd auf die Pupille wirkte. In Wasser ist das Hyoscyamin

etwas schwerlöslich, in Alkohol löst es sich leicht, auch von Aether wird es aufgenommen, und von Schwefelsäure, Essigsäure und Salzsäure. Geiger hat gefunden, dafs die Darstellung dieser beiden Alkaloide aus den Samen von Stechapfel und Bilsenkraut weit besser gelingt, als aus dem Kraut.

So weit halte ich mich zur Mittheilung meiner Versuche berechtigt. Möge man darin mein Bestreben erkennen, den Irrthum, worin ich früher gerathen bin, zu erkennen und zu berichtigen.

Note über die Bildung des Oxamid's bei Zersetzung des Oxaläthers durch Ammoniak;

von

Justus Liebig.

In der Abhandlung über die Constitution des Aethers S. 1. bin ich, wie ich erwähnt habe, zu Versuchen über die weifse schwerauflösliche Verbindung geleitet worden, welche die Herren Dumas und Boullay als oxalweinsaures Ammoniak beschrieben hatten; ich habe angeführt, dafs dieser Körper nichts anderes ist, als Oxamid. Die Bildung des Oxamids, so wie einige Ideen über das Radikal der Kohlensäure und der Kleesäure, theilte ich in der ersten Hälfte des Decembers Herrn Pelouze in Paris mit, welcher sich veranlafst sah, Herrn Dumas von diesen Versuchen zu unterrichten.

Zu meinem Erstaunen erfuhr ich noch vor dem Schlufs dieses Heftes, durch die Zeitungen, dafs Herr Dumas der Akademie in ihrer Sitzung vom 31. Dec. 1833 eine Abhand-

Digitized by Google

lung über denselben Gegenstand vorgetragen habe, worin er die Bildung des Oxamids bestätigt und durch neue Analysen des Produkts der Einwirkung des Ammoniaks auf Oxaläther *ein oxalweinsaures Ammoniak entdeckt haben will, welches, mit Wasser in Berührung gebracht, sich in Oxamid und Alcohol zersetze.*

Die Abhandlung über die Constitution des Aethers war der Art nicht, meine Versuche über die Wirkung des Ammoniaks auf Oxaläther im Besonderen auseinanderzusetzen; da ich aber diese, noch vor ihrer Bekanntmachung, berichtigt sahe, so will ich dasjenige, was sich auf diese Zersetzung bezieht, mit einigen Worten hier berühren.

Wenn man genau den Versuch anstellt, so wie er von den Herren Dumas und Boullay beschrieben worden ist, wenn man nämlich Ammoniakgas durch eine Retorte leitet, in welcher Oxaläther enthalten ist, so verwandelt er sich nach und nach in ein weifses Salz, welches, mit absolutem Alcohol gewaschen, *reines Oxamid* hinterläfst. Dies ist derselbe Körper, obgleich im unreinen Zustande, mit welchem die angeführten Chemiker gearbeitet haben; ich setze hier die Beschreibung her, die sie davon geben (Ann. de Chim. et de Phys. T. XXXVII. 40.). »»Dieses Salz, welches sich »»ohnstreitig den weinschwefelsauren Salzen zu nähern »»scheint, deren fettartige Beschaffenheit es auch zeigt, »»*unterscheidet sich davon übrigens durch seine geringe Lös-* »»*lichkeit. Wasser löst in der That sehr wenig in der Kälte* »»*auf, etwas mehr in der Wärme, aber weniger als davon* »»*oxalsaures Ammoniak aufgenommen wird;* Weingeist löst »»es reichlicher und läfst es in schönen nadelförmigen Kry- »»stallen fallen. In allen Fällen schlägt es weder Kalk noch »»Bleisalze nieder. . . . . Bei der trockenen Destillation »»scheint es sich zu sublimiren, ohne kohlensaures Ammo- »»niak zu liefern, eine kleine Quantität zersetzt sich, hin-

»»terläfst einen Rückstand von Kohle und gibt Spuren von »» Blausäure.««

Unter den Verhältnissen, die ich so eben erwähnte, bilden sich zwei Verbindungen, wovon die eine sehr löslich in Alkohol ist, während die andere (das Oxamid) davon nicht aufgenommen wird. Die erste dieser Verbindungen erhält man durch gelindes Abdampfen der weingeistigen Lösung in ziemlich grofsen regelmäfsigen Krystallen. Dieser Körper ist ein neues Ammoniaksalz, vollkommen ähnlich den weinsauren Salzen, es entwickelt mit Kalk Ammoniak, schlägt Kalksalze nicht nieder *und ist in jedem Verhältnifs in Wasser löslich*, von dem es weder zersetzt noch sonst verändert wird; dieses *Salz schmilzt bei einer sehr gelinden Wärme und verflüchtigt sich sehr leicht und ohne Rückstand.*

Bei der Bildung des Oxamids durch Ammoniakgas zerlegen sich der Oxaläther und das Ammoniak wechselsweise; das Wasser, was hierbei gebildet wird, erzeugt, indem es sich mit dem abgeschiedenen Aether vereinigt, Alcohol. Dieser Alcohol, welcher sich mit Ammoniakgas sättigt, veranlafst, indem er auf einen andern Theil des noch nicht zersetzten Oxaläthers wirkt, die Bildung des beschriebenen Ammoniaksalzes. Man kann sich davon, dafs die Bildung des letzteren eine Folge der Zersetzung des ersteren ist, leicht überzeugen, wenn man in mit trockenem Ammoniakgas gesättigten Alcohol Oxaläther bringt; er löst sich darin vollkommen auf, ohne dafs sich nur eine Spur Oxamid bildet, und beim Abdampfen erhält man sehr schöne Krystalle von oxalweinsaurem Ammoniak.

Vollkommen überzeugt, dafs Niemand vor mir weder die Bildung des Oxamids auf dem angegebenen Wege, noch die Existenz eines oxalweinsauren Ammoniaks, so wie ich es hier beschrieben habe, gekannt hat, halte ich es für sehr überflüssig, mich darüber auszudehnen. Ich enthalte mich

gleichfalls, der Weise, mit welcher Herr Dumas sich meiner Entdeckung und der Schlüsse bemächtigt, die daraus von selbst folgen, ihren wahren Namen beizulegen.

Absolut trockenes Ammoniakgas zerlegt den Oxaläther nur sehr schwierig, es bildet sich nur wenig Oxamid und oxalweinsaures Ammoniak, letzteres bleibt im flüssigen Zustande in der Retorte und erstarrt erst beim Abkühlen, ein grofser Theil des Oxaläthers bleibt unzersetzt, so dafs man daraus schliefsen kann, dafs eine kleine Quantität dem Oxaläther anhängendes Wasser, von dem er kaum befreit werden kann, bei Bildung dieser Produkte nicht unthätig ist; aber man weifs sehr gut, dafs sich die Herren Dumas und Boullay keineswegs eines vorher ausgetrockneten Ammoniakgases bedient haben, denn aufserdem, dafs sie dieses in ihrer Beschreibung angeführt hätten, würden sie in ihren ersten Versuchen, mit Hülfe desselben niemals ein weifses Salz haben erhalten können, wie das, was sie beschrieben haben. *Eine Verbindung von Oxaläther mit Ammoniak, welche bei Berührung mit Wasser in Oxamid und Alcohol zerfällt,* habe ich in keinem meiner Versuche, welche ich in besonderer Rücksicht auf diesen Punkt mit aller Sorgfalt wiederholt habe, erhalten können.

Die Existenz eines oxalweinsauren Ammoniaks, freilich von andern Eigenschaften, als die sind, welche Herr Dumas ihm beilegt, kommt für ihn gerade zu rechter Zeit, um einen früheren Fehler zu verdecken; niemand wird ihn darum beneiden. In Beziehung auf die Constitution des Aethers steht die Bildung dieses Salzes der Ansicht nicht entgegen, die ich entwickelt habe, und die Angaben von Dumas und Boullay bedurften zu ihrer Begründung einer Widerlegung, ich glaube, dafs man über diesen Punkt keine Zweifel zu hegen hat.

Bei dieser Gelegenheit will ich nicht unerwähnt lassen, dafs ich eine Verbindung entdeckt habe, welche aus 3 At. Kohlenstoff und 4 At. Stickstoff besteht und alle Eigenschaften eines Radikals, ähnlich dem Cyan, zu besitzen scheint. Für sich zerlegt sich dieser Körper erst bei starker Rothglühhitze in reines Cyangas und Stickgas, im Verhältnifs wie 3:1; mit Kupferoxyd liefert er ein Gasgemenge, worin auf 3 Vol. Kohlensäure 2 Vol. Stickgas enthalten sind; er verbindet sich direct mit Kalium und bildet durch die Wirkung der Säuren und Alkalien eine Reihe von neuen Verbindungen. Eine derselben liefert, mit Salpetersäure behandelt, eine neue eigenthümliche Säure, löslich in Wasser und daraus in blendend weifsen metallglänzenden Blättern krystallisirend. Diese Säure ist durch ihre Zusammensetzung sehr merkwürdig, denn sie ist die nämliche, wie die Zusammensetzung der Cyanursäure, aber sie besitzt ihr doppeltes Mischungsgewicht $C_6 N_6 H_6 O_6$ etc.

Zweite Abtheilung.

Therapie und Arzneiformeln.

Cyanquecksilber gegen Syphilis.

Professor Chaussier hat zuerst das obengenannte Mittel bei der Lues gebraucht. Er liefs es in die Fufssohlen oder Achselgruben einreiben. Parent gibt es innerlich zu 1/16 — 1/2 Gran täglich, entweder in Auflösung oder Pillenform. Zum äufseren Gebrauch läfst er es mit Fett zur Salbe vermischen. Das Mittel hebt die Syphilis schneller als der Su-

Digitized by Google

blimat. Auch entstehen bei dem lange fortgesetzten Gebrauch des Cyanquecksilbers keine Schmerzen im Hypogástrium, die so häufig nach Anwendung des Sublimats erfolgen. (Aus der Gazette medicale 1832 im Journ. f. Chir. u. Augenheilk. von v. Gräfe und v. Walther. XIX. 668.)

Aeussere Anwendung des Crotonöls.

Im Hospital la Pitié zu Paris werden bei der Laryngitis 4 — 6 Tropfen Crotonöl am vordern Theile des Halses eingerieben, wodurch ein pustulöser Ausschlag entsteht, der wohlthätig wirkt. (Aus Lanc. franc. 1832 im Journ. f. Chir. u. Augenheilk. von v. Gräfe und v. Walther. XIX. 669.)

Cortex radicis Sambuci interior, ein kräftiges Diureticum.

Auf dieses alte, aber wieder in Vergessenheit gerathene Heilmittel macht Dr. Bird, Arzt an der Irrenanstalt zu Siegburg, in den Heidelberger klinischen Annalen (Band IX. S. 134) aufmerksam.

In Plinii Secundi naturalis historia Lib. 24. Cap. 8. heifst es: Sambucus habet alterum genus magis silvestre, quod Graeci chamaëacten, alii helion vocant multo brevius. Utriusque decoctum in Vino veteri foliorum, vel seminis, vel radicis ad cyathos binos potum, stomacho inutile est, alvo detrahens aquam.

Refrigerat etiam inflammationem, maxime recentis imbusti et canis morsum cum polenta mollissimis foliorum illitis usu. — Poti acetabuli mensura urina movent usu. — Radici

Digitized by Google

ejus in Vino decoctae duo Cyathi poti hydropicos exinaniunt usu. — Caules teneri mitioris Sambuci, in patinis cocti, alvum solvunt. — Cortex interior tritus, ex vino albo potus, alvum solvit.

Wenn der Gebrauch der innern Rinde der Wurzel von Sambucus nigra fast vergessen scheint, so finden wir die innere Rinde des Stammes von Consbruch angezeigt. In dessen Arzneymittellehre, Leipz. 1810 S. 347, heifst es: Die innere grüne Rinde des Fliederstrauchs ist im frischen Zustande scharf und unangenehm von Geruch und Geschmack. Sie ist ein stark reizendes Mittel, erregt Purgiren, Erbrechen und Harnabgang. Man hat sie gegen Wassersuchten empfohlen, und im gemeinen Leben wird sie oft dagegen gebraucht; wegen ihrer drastischen Wirkung aber mufs man vorsichtig damit umgehen.

John sagt in seiner Materia medica II. 913, dafs er einen Volkskalender gesehen, in welchem dieser deutsche Wunderbaum, wie der Flieder oder Hollunder hier genannt wird — nach allen seinen Theilen zergliedert war. Ein Theil desselben, die innere grüne Rinde, erregt Erbrechen.

Als Dr. Bird vor mehreren Jahren einen Mann an Ascites behandelte, lobte Jemand die innere Rinde des Fliederstrauchs. B. gab Aufgüsse von 2 — 4 Drachmen dieser Rinde mit und ohne Digitalis, aber es erfolgte keine Hülfe. Später erfuhr er von einem Landmann, dafs die innere Rinde der Wurzel es sey, welche so kräftig in Hydrops wirke — per alvum, urinum et vomitum.

Von dem Gebrauch dieser Rinde sah Bird in einigen Fällen von Wassersucht sehr heilsame Erfolge.

Als Zubereitung gibt er folgende an. Frisch ausgegrabene, nicht zu alte Fliederwurzeln werden abgewaschen und die schwarze Rinde abgeschabt. Die Wurzel wird wieder gewaschen, die dicke weiche Hülle von dem festen Holze getrennt, diese Hülle mit Wasser abgespült und durch Lein-

wand ausgepreſst. Man erhält eine reichliche Menge eines dunklen, bitter ekelhaft und erdigen Saftes, welcher als Arzneimittel gebraucht wird.

Von diesem Safte läſst man 1, 2 bis 3 Tassen im Tage nehmen; mehr ist nicht zu rathen, weil das Mittel Ekel und Erbrechen erregt. Die Patienten erbrechen darnach meist ein helles klares Wasser und besonders durch den Stuhlgang geht eine bedeutende Menge Wasser ab. In allen Wassersuchten, denen bedeutende Desorganisationen in irgend einem Organe zu Grunde liegen, wird dieses Mittel zwar keine Heilung, indeſs scheint es doch hier Erleichterung zu bewirken. *)

Dritte Abtheilung.

Literatur und Kritik.

Genera plantarum Florae germanicae iconibus et descriptionibus illustrata, auctore Th. Fr. Lud. Nees ab Esenbeck ectr. Fasciculus II. Bonnae sumtibus Henry et Cohen. (gr. 8.)

Diese zweite Lieferung, welche wie die erste (s. Annal. Band VI. Heft 2. S. 237) aus 20 Tafeln, auf Stein gravirt, und eben so vielen Textblättern besteht, enthält folgende Gattungen. Fam. *Typhaceae:* 1. Typha Tournef. 2. Sparga-

*) Ueber die Wirkung der inneren grünen Rinde des Stammes von Sambucus nigra s. auch Dierbach in seiner Abhandlung von den Arzneykräften der Pflanzen u. s. w. Lemgo 1831. S. 172 ff. Nach altem Volksglauben soll der Bast des Fliederbaums, wenn er der Erde zu abgeschält wird, purgirend, und wenn er nach oben zu am Stamme abgeschält wird, erbrechend wirken (!?). D. Red.

Digitized by Google

nium Tournef. — Fam. *Acoroideae:* 3. Acorus Lin. — Fam. *Aroideae:* 4. Calla Kunth. 5. Arum Tournef. — Fam. *Junceae:* 6. Juncus Desv. 7. Luzula Desv. — Fam. *Juncagineae:* 8. Triglochin Lin. 9. Scheuchzeria Lin. — Fam. *Veratreae:* 10. Veratrum Tournef. 11. Tofieldia Huds. — Fam. *Sarmentaceae:* 12. Smilax Tournef. 13. Ruscus Tournef. 14. Asparagus Tournef. 15. Convallaria Desf. 16. Polygonatum Desf. 17. Majanthemum Wigg. 18. Streptopus Mich. 19. Paris Lin. 20. Tamus Lin.

Mit Beziehung auf unsere Anzeige der ersten Lieferung kann nur wiederholt werden, was dort über die Nützlichkeit und Brauchbarkeit dieses rasch vorwärtsschreitenden Werkes, sowohl für den Anfänger als auch für den schon mehr in der Pflanzenkunde Bewanderten, gesagt worden. Was die fleifsig und treu ausgeführten Abbildungen betrifft, so übertreffen dieselben an Schönheit und Reinheit wo möglich noch die der ersten Lieferung, während jedes Blatt des Textes beweist, wie gewissenhaft und genau der Verfasser die Natur selbst beobachtet hat.

Siebente Preisaufgabe der Hagen-Bucholz'schen Stiftung, für das Jahr 1834.

Die Hagen-Bucholz'sche Stiftung gibt ihren Statuten gemäfs für das Jahr 1834 folgende Preisaufgabe auf.

Da das von Herrn Dr. Reichenbach entdeckte Kreosot wahrscheinlich eine verbreitetete medicinische Anwendung finden wird, und die bis jetzt bekannte Darstellung dieses Stoffs langwierig und beschwerlich ist, so mufs es wünschenswerth seyn, eine einfache und leicht ausführbare Methode der Darstellung des Kreosots zu erhalten. Die Auffindung

einer solchen Methode soll der Gegenstand der Preisfrage der Stiftung für 1834 seyn.

Wir laden die Herren Gehülfen ein, diese Preisfrage zum Gegenstande ihrer Arbeiten zu machen. Die Concurrenzschriften sind frankirt an Hofrath Dr. Brandes in Salzuflen einzusenden, und zwar so, dafs sie vor dem 1. Juli 1834 bei demselben eintreffen, später eingehende können nicht berücksichtigt werden. Der Abhandlung ist ein versiegeltes Couvert beizufügen, welches als Aufschrift die für die Abhandlung gewählte Devise und innen den Namen und Wohnort des Verfassers enthält, und zugleich ein kurzes Curriculum vitae und ein Zeugnifs seines dermaligen Vorstandes oder Lehrers.

Der Preis der Stiftung besteht in einer goldenen Medaille oder deren Werth von 50 Rthlr. Sollten mehrere werthvolle Abhandlungen eingehen, so werden dafür Accessite ertheilt werden, die in Medaillen von Silber oder Bronze bestehen.

Im September 1833.

Das Vorsteher-Amt der Hagen-Bucholz'schen Stiftung.

Brandes. Meifsner. Staberoh. Trommsdorff.

Nachricht über das pharmaceutische Institut zu Jena;

von

Professor Dr. *H. Wackenroder.*

Die Theilnahme, deren sich unser pharmaceutisches Institut fortwährend zu erfreuen hat, fordert mich aufs neue auf, dem ersten, in Brandes Archiv Bd. 38. H. 2. mitge-

theilten Bericht über die Leistungen dieser Lehranstalt einen zweiten folgen zu lassen.

In jener ersten Nachricht über unser Institut sind diejenigen, welche bis dahin an demselben Theil genommen hatten, genannt worden. Im *vierten* Jahre des Bestehens der Lehranstalt, von Ostern 1832 bis dahin 1833, waren Mitglieder des Instituts:

Herr Boedecker aus Hamburg.
» Drever aus Uslar im Hannöverschen.
» Ettler aus Leipzig.
» Günther aus Petersburg.
» Kanoldt aus Osmannstädt im Weimarischen.
» Krüger aus Ahrensburg in Holstein.
» Loesner aus Lommatzsch in Sachsen.
» Pupke aus Posen.
» Retschy aus Burgdorf im Hannöverschen.
» Reye aus Otterndorf im Hannöverschen.
» Schröder aus Leer in Ostfriesland.
» Spiegelberg aus Crivitz in Mecklenburg.

Im gegenwärtigen *fünften* Jahre kamen bis jetzt folgende neue Mitglieder hinzu:

Herr Dreykorn aus Zeulenroda im Reussischen.
» von Gösseln aus Ovelgönne im Oldenburgischen.
» Kirchner aus Auma im Weimarischen.
» Müller aus Apolda im Weimarischen.
» Paulssen aus Ilmenau.
» Schumacher aus Neukalden in Mecklenburg.
» Sieber aus Meiningen.

Aufserdem haben auch mehrere andere, Medicin und Naturwissenschaften Studirende an einzelnen Vorlesungen, besonders an den praktischen Arbeiten im Laboratorio der Lehranstalt Theil genommen.

Die Einrichtung des Instituts hat keine wesentliche Veränderungen erfahren, und deshalb bleibt auch der im De-

cember 1828 bekannt gemachte Lehrplan, welcher sowohl im Buchhandel zu haben ist, als auch von mir abgegeben werden kann, fortwährend die Grundlage der Lehranstalt. Der, leider so früh erfolgte Tod unseres Collegen, des Prof. Wahl, in Folge dessen die Leitung des Instituts blos vom Herrn Prof. Dr. med. Theile mit mir in Verbindung besorgt wird, so wie auch einige andere äufsere Verhältnisse haben jedoch einige Modificationen in der Reihefolge der Unterrichtsstunden veranlafst. Durch diese Abänderungen ist theils eine noch gröfsere Erleichterung des Studiums, theils ein Gewinn an Zeit für eigene praktische Arbeiten der Mitglieder erreicht worden. Die Hauptpunkte des Lehrplans und die Bedingungen zum Eintritt in die Lehranstalt erlaube ich mir daher hier zu wiederholen.

1) Jeder Theilnehmer an dem Institute mufs vor seiner Aufnahme in dasselbe unter die Zahl der Studirenden aufgenommen worden seyn, und hat zu dem Ende sowohl ein Zeugnifs von der Obrigkeit seines letzteren Wohnortes, als auch die Zeugnisse von seinen früheren Principalen vorzulegen.

2) Der Lehrcursus ist zwar, den gewöhnlichen Verhältnissen junger Pharmaceuten gemäfs, auf *Ein* Jahr berechnet; indessen wird derselbe, wie es auch häufig der Fall ist, nach Umständen auf anderthalb oder zwei Jahre verlängert. Die Einrichtung des Instituts gestattet jedes Halbjahr, zu Ostern und zu Michaelis, den Eintritt neuer Mitglieder.

3) Im Sommerhalbjahre besuchen die Theilnehmer an dem Institute das öffentliche Collegium über *allgemeine Chemie* und das über *Botanik*. Für dieselben werden von mir *Phytochemie, Zoochemie, polizeilich-gerichtliche Chemie* und *pharmaceutische Mineralogie* mit Benutzung des hiesigen Grofsherzoglichen ausgezeichneten Mineralienkabinetes vorgetra-

gen. Hiermit werden verbunden *praktisch-chemische* und *pharmaceutische Arbeiten* in dem Laboratorio der Lehranstalt unter meiner speciellen Leitung. Bei denselben wird nicht allein die qualitative und quantitative Analyse der sämmtlichen pharmaceutischen Präparate und der unorganischen und organischen Körper überhaupt, so weit sie für die gründliche Ausbildung des Pharmaceuten nothwendig ist, berücksichtigt, sondern es werden auch die interessanteren, wichtigeren und schwierigeren Darstellungen pharmaceutisch-chemischer Präparate unternommen. Der unentbehrliche und sehr wichtige Gebrauch des Löthrohrs in der praktischen Chemie und Pharmacie wird in besonderen Uebungsstunden gelehrt, da eine erfolgreiche Anwendung des Löthrohrs zur schnellen und sichern Prüfung chemischer Präparate nur durch sorgfältige Uebung möglich wird. In ununterbrochen gehaltenen *Examinatorien* und *Repetitorien*, so wie auch durch Einreichung schriftlicher Aufsätze über die vollführten eignen Arbeiten und über theoretische Aufgaben werden die Mitglieder des Instituts zur möglichsten Selbstthätigkeit angeleitet. — In der *Mathematik*, besonders in der auf Chemie und Pharmacie angewandten, werden während der ganzen Dauer des Lehrcursus die Theilnehmer von einem Privatlehrer nach einem bestimmten Plane unterrichtet und geübt. — Eine kurze *historische Einleitung* in die Pharmacie ertheilt Herr Prof. Dr. Theile.

4) Im Winterhalbjahre besuchen die Mitglieder des Instituts die öffentlichen Vorlesungen über *Experimentalphysik* und über *Naturgeschichte;* ferner das Collegium über *pharmaceutische Chemie* und *praktische Pharmacie*, welches den Bedürfnissen der Theilnehmer möglichst entsprechend von mir gelesen wird; dann das Collegium über *Pharmakognosie*, welches Herr Prof. Dr. Theile für die Mitglieder des Instituts liest. In einem damit verbundenen *Examinatorium*

Digitized by Google

werden dieselben in Bestimmung der rohen Arzneimittel geübt. Die *praktischen Arbeiten* im Laboratorio der Lehranstalt, so wie auch die übrigen Uebungen, die Examinatoria und Repetitoria über Chemie und Pharmacie werden von mir fortgesetzt. Aufserdem wird noch in besonderen Vorlesungen das Wesentlichste und für den praktischen Pharmaceuten und Chemiker Wissenswürdigste aus der gesammten *analytischen Chemie*, mit Benutzung der von mir herausgegebenen chemischen Tabellen 2. Aufl. 1832, von mir vorgetragen.

5) Der stets zunehmende Umfang der Pharmacie als selbstständiger Wissenschaft macht es nothwendig, dafs die Mitglieder des Instituts den auf Ersparnifs von Zeit abzweckenden Anordnungen Genüge leisten, und wenigstens *einem* ganzen einjährigen Lehrcursus beiwohnen. Wenn nun die Vorsteher der Lehranstalt zunächst nur die Leitung der Studien der dem Institute Angehörenden übernehmen, so sind sie doch auch bereit, auf Verlangen der Eltern oder Vormünder eine speciellere Aufsicht über die ihnen anvertraueten jungen Männer zu führen.

6) Als Honorar für sämmtlichen Unterricht in einem *einjährigen* Lehrcursus hat jeder Theilnehmer zu Anfang jedes Halbjahres dreizehn Louisd'ors an den Director der Lehranstalt zu erlegen. Eine längere Benutzung der Lehranstalt findet gegen eine nach dem Umstande ermäfsigte Vergütung Statt. Aermere junge Männer können, wenn sie von Seiten ihrer Behörden mit beglaubigten Armuthszeugnissen versehen sind, gegen ein herabgesetztes Honorar ebenfalls Aufnahme in das Institut finden.

7) Der Eintritt in das Institut mufs dem Director frühzeitig genug, und wo möglich sechs Wochen vor dem Ablauf eines Halbjahres angezeigt werden, weil es aldann auch nur möglich wird, Wohnungen in dem, von dem Director

der Anstalt bewohnten Hause, in welchem sich auch das Laboratorium und Auditorium befinden, oder andere nahe gelegene Wohnungen für die neu Eintretenden zu besorgen.

8) Nach Vollendung des Lehrcursus wird für Beförderung der Mitglieder des Instituts zu Stellen in angesehenen Apotheken oder technisch-chemischen Anstalten möglichst Sorge getragen; jedoch müssen die Absichten und Wünsche von den Abgehenden zeitig genug ausgesprochen werden. Jedes Mitglied erhält bei seinem Abgange ein genaues Zeugnifs über seine erworbenen Kenntnisse, wobei zugleich die Fähigkeiten in Betreff der praktischen Pharmacie besonders berücksichtigt werden, da eben die Ausbildung junger Pharmaceuten zu praktisch-brauchbaren und tüchtigen Männern ihres Faches der Endzweck unserer Lehranstalt ist.

Eine mehrjährige Erfahrung hat darüber entschieden, dafs dieser Zweck der Lehranstalt sowohl durch das Zusammentreffen günstiger Umstände, namentlich auch durch die von Seiten höchster Regierungen derselben zu Theil gewordene Unterstützung und Anerkennung, als auch durch den besonderen Eifer der Mitglieder, nicht ganz unerreicht geblieben ist. Dafür zeugen auch manche neue Beobachtungen und Erfahrungen, welche bei den praktischen Arbeiten im Laboratorio gemeinschaftlich gemacht worden sind, und von denen Einiges in den nächsten Heften dieser Annalen mitzutheilen mir erlaubt seyn möge.

Anmerkung der Redaction.

Die Ausbildung junger Pharmaceuten in besondern Instituten hat, vorzüglich wenn diese sich in Universitätsstädten befinden, wo jedes Fach von ausgezeichneten Lehrern vorgetragen wird, einen ganz entschiedenen Nutzen; sie werden auf das vorzugsweise Wichtige in ihrem Studium

stets hingewiesen, sodann geben häufige Examinatorien, angestellt durch die Lehrer, und verbunden mit zahlreichen praktischen Uebungen, den Eleven die einzige Gelegenheit, ihre schwachen Seiten kennen zu lernen, einmal damit bekannt, wird es ihnen um so leichter, sich das Fehlende anzueignen.

Die Institute der Herren Professoren Wackenroder in Jena und Schweigger-Seidel in Halle sind uns genau bekannt, sie vereinigen in der Tüchtigkeit der Lehrer und Vorsteher alles, was man nur wünschen kann. Die Einrichtungen zu praktischen Uebungen sind sehr zweckmäfsig und die Anleitungen eben so gründlich als gut gewählt, keiner wird sie ohne wahren Gewinn besuchen.

J. L.

ANNALEN
DER PHARMACIE.

IX. Bandes zweites Heft.

Erste Abtheilung.

Physik, Chemie und pharmaceutische Chemie insbesondere.

Was ist Kreispolarisation?

In einer Denkschrift von Biot und Persoz, über die Modificationen, welche das Stärkemehl und das Gummi unter dem Einfluſs der Säuren erleiden, die sich in den Ann. de Chimie et de Physique, Jan. 1833, befindet, und welche im zweiten Hefte des sechsten Bandes der Annalen der Pharmacie übersetzt ist, ist von den Erscheinungen der Kreispolarisation die Rede, welche in diesen Substanzen beobachtet wurden. Was in dieser Beziehung dort gesagt worden ist, kann jedoch nur demjenigen verständlich seyn, welcher sich mit diesem Theile der Physik näher bekannt gemacht hat; zum allgemeinen Verständniſs wird es deshalb gut seyn, noch einige Erläuterungen beizufügen.

Bevor wir zur Betrachtung der Phänomene der Kreispolarisation übergehen, wollen wir erst den Apparat betrachten, in welchem man sie am vortheilhaftesten beobachten kann. Er ist in Fig. I von der Seite, in Fig. II der Kupfertafel von vorne dargestellt. *AB* Fig. I und *CA* Fig. II sey das Fuſsgestell des Ganzen, auf welches man einen gewöhnlichen Spiegel von ohngefähr 3 Zoll Länge und Breite legt; zu beiden Seiten desselben sind zwei ohngefähr 1 ¼ Fuſs hohe

vertikal stehende Stäbe angebracht, von denen in Fig. I nur einer sichtbar ist, weil er von dem andern gedeckt wird. Zwischen beiden Stäben bringt man nun ein Spiegelglas *ab*, von dem man die Belegung weggenommen hat, so an, dafs seine Ebne einen Winkel von 35° 25′ mit der Ebne der beiden Stäbe macht. Fällt nun ein gewöhnlicher Lichtstrahl $\alpha\beta$ Fig. I auf die vordere Fläche des Spiegels, so wird er theilweise vertikal nach unten reflektirt, und von dem unten liegenden Spiegel senkrecht zurückgeworfen, theilweise geht er durch den Spiegel *ab* hindurch. Der Spiegel *ab* heifst *Polarisationsspiegel*, und der von ihm reflektirte und nachher wieder vertikal in die Höhe geworfene Strahl ist in einer Ebne polarisirt, welche auf der Ebne des Spiegels *ab* senkrecht steht und durch den Strahl $\alpha\beta$ geht, und also bei Figur 1 mit der Ebne des Papiers zusammenfällt.

An dem obern Ende der beiden Stäbe ist ein Ring *cd* Fig. I und *fc* Fig. II angebracht, dessen Oeffnung etwa halb so grofs als die Entfernung der beiden Stäbe von einander seyn mufs. Ueber diesem ist ein zweiter Ring *gi* Fig. I und *hg* Fig. II drehbar, über welchem ein auf der Rückseite geschwärzter Spiegel befestigt ist, welcher einen Winkel von 35° 25′ mit der Richtung des Bleiloths macht. Dieser zweite Ring ist mit einem Index, der erstere mit einer Kreiseintheilung versehen, und zwar mufs der Index so angebracht seyn, dafs er auf 180° der Theilung steht, wenn der obere Spiegel mit dem untern parallel steht.

Durch den zweiten Spiegel werden die senkrecht von unten heraufkommenden von dem ersten Spiegel polarisirten Strahlen nur dann vollständig zurückgeworfen, wenn die Einfallslothe beider Spiegel in einer Ebne liegen, wenn also der Index auf 0 oder 180° steht; dreht man aber den obern Spiegel so, dafs der Index auf 90° oder 270° steht, so reflektirt er die von dem untern Spiegel polarisirten Strahlen

gar nicht mehr. Wir sehen also, dafs ein polarisirter Strahl, der in einem Winkel von 35° 25′ auf einen Polarisationsspiegel fällt, von demselben nur dann vollständig reflektirt wird, wenn das Einfallsloth des Spiegels in die Polarisationsebne des Strahls fällt; die Reflexion wird immer schwächer, je mehr der Winkel, welchen die durch das Einfallsloth und die Richtung des einfallenden Strahls gelegte Ebne mit der Polarisationsebne desselben macht, zunimmt; ist er endlich 90° geworden, so findet gar keine Reflexion mehr statt.

Gerade über dem untern Spiegel mufs eine Glasplatte in horizontaler Lage angebracht seyn, auf welche man eine Röhre *D* Fig. II mit durchsichtigem Boden stellen kann, die man mit einer der in Rede stehenden Flüssigkeiten füllt Sind nun die von dem untern Spiegel polarisirten Strahlen durch die Flüssigkeit gegangen, ehe sie den obern Spiegel treffen, so wird nun das von diesem Spiegel reflektirte Bild in keiner Lage desselben ganz verschwinden, sondern nur in dem Mafse anders gefärbt erscheinen, als der obere Spiegel durch Drehung andere Lagen einnimmt.

Betrachtet man die vom zweiten Spiegel reflektirten Bilder durch farbige Gläser, so findet man, dafs alle Strahlen von einer und derselben Farbe auch in *einer* Ebne polarisirt sind, welche einen bestimmten Winkel mit der gemeinschaftlichen Polarisationsebne aller farbigen Strahlen vor dem Eintritt in die Flüssigkeit macht. So liegt z. B. die Polarisationsebne der rothen Strahlen, nachdem sie durch eine 152 Millimeter hoch mit der Flüssigkeit *A* gefüllte Röhre gegangen sind, 66°,083 rechts von der ursprünglichen Polarisationsebne; dreht man also den obern Spiegel so, dafs der Index auf 66°,083 steht (vorausgesetzt, dafs die Kreiseintheilung von der Linken zur Rechten gezählt ist), so wird man durch das rothe Glas ein Maximum von Licht sehen; dreht man ihn aber noch um 90° weiter, so dafs der Index auf 156°,083

steht, so reflektirt der obere Spiegel gar kein rothes Lich mehr; durch das rothe Glas gesehen, wird er also ganz dunkel erscheinen. Eine gleich hohe Säule von *B* dreht die Polarisationsebene nur um 62°,25o nach der rechten Seite; man sagt deshalb, *A* habe eine stärkere Rotationskraft als *B*.

Die Flüssigkeiten *A*, *B*, *C* u. s. w. drehen die Polarisationsebne der gelben, grünen, blauen und violetten Strahlen in der eben angeführten Ordnung noch weiter nach der rechten Seite als die der rothen, man nennt sie deshalb *rechtsdrehende*, im Gegensatz zu den *linksdrehenden*, für welche die Polarisationsebnen der verschiedenfarbigen Strahlen in derselben Ordnung von der rechten zur linken auf einander folgen. Eine linksdrehende Flüssigkeit ist z. B. die mit Schwefelsäure gemischte Gummilösung nach 13stündiger Ruhe, von welcher pag. 213 die Rede ist. Durch die fernere Behandlung nimmt die Rotationskraft derselben nach der linken Seite ab, und endlich wird die Flüssigkeit rechtsdrehend. Da die Flüssigkeit anfangs die Polarisationsebne 12° nach der linken Seite dreht, so mufs man den zweiten Spiegel so drehen, dafs der Index auf 348° zu stehen kommt, wenn man durch das rothe Glas ein Maximum von Licht sehen will; soll der obere Spiegel die gelben, grünen u. s. w. Strahlen vollständig reflektiren, so mufs man ihn fortwährend mehr und mehr nach der linken Seite drehen. In dem von dem obern Spiegel reflektirten Bilde herrscht natürlich diejenige Farbe vor, deren Polarisationsebne der Ebne, welche man durch die Richtung der einfallenden Strahlen und das Einfallsloth legen kann, am nächsten parallel ist; mithin mufs sich mit der Drehung dieses Spiegels auch die Farbe des reflektirten Bildes ändern. Die in der zweiten Kolumne pag. 211 angegebenen Farben sind diejenigen, welche die entsprechenden Flüssigkeiten zeigen, wenn der Index auf o steht.

Es ist noch zu bemerken, dafs die Gröfse der Drehung

der Polarisationsebnen der verschiedenen farbigen Strahlen auch von der Höhe der Flüssigkeitssäule abhängt, und mit dieser zunimmt. Aufser den hier besprochenen Flüssigkeiten besitzen unter andern auch besonders Terpentinöl und Citronenöl diese Eigenschaft. Unter festen Körpern ist der Bergkrystall der einzige, an welchem man bis jetzt Kreispolarisation bemerkt hat. *)

Ueber die Gewinnung von Iridium und Osmium aus dem Platinrückstand;

von

F. Wöhler.

Der schwarze pulverförmige Rückstand, der bei der Auflösung des Platinerzes in Königswasser ungelöst zurückbleibt, enthält bekanntlich als wesentlichsten Bestandtheil Osmium-Iridium, und wahrscheinlich eine nicht unbedeutende Menge pulverförmigen, freien Iridiums. Aus diesem Rückstand die beiden letzteren Metalle abgeschieden zu erhalten, war bisher umständlich und schwierig, so wohl wegen der schwierigen Zersetzbarkeit des Osmium-Iridiums, als auch wegen der vorherrschenden Menge fremder Mineralien, namentlich des Titaneisens, die ihm beigemengt sind. Die Auffindung einer leicht und wohlfeil ausführbaren Zersetzungsmethode dieses Platinrückstandes war daher um so mehr wünschenswerth, als sich diese Substanz gegenwärtig

*) Wir haben geglaubt, unsern Lesern, die sich mit Physik nicht speciell beschäftigen, durch die Auseinandersetzung der Art, wie man die Erscheinungen der Kreispolarisation beobachtet, einen Dienst zu erzeigen. D. R.

an den Orten, wo Platin im Grofsen verarbeitet wird, in grofser Menge unbenutzt angesammelt haben mag, und eine leichtere Gewinnung des Iridiums besonders, vielleicht eine nützliche Verwendungsweise dieses dem Platin so ähnlichen Metalles veranlassen kann. Es war dabei vorzüglich wichtig, ein Mittel zu finden, wodurch allein Osmium und Iridium ausgezogen würden, das Titaneisen aber unangegriffen zurückbliebe. Das Verfahren, welches ich im Folgenden beschreiben will, scheint mir diesen Anforderungen sehr genügend zu entsprechen, und möchte selbst im Grofsen ohne Schwierigkeit ausführbar seyn. Es gründet sich auf eine von Berzelius entdeckte Methode, das, selbst in Königswasser unlösliche Iridium in aufgelösten, und zur Darstellung anderer Verbindungen geeigneten Zustand zu versetzen, nämlich durch Erhitzen eines Gemenges von Iridium und Kochsalz in Chlorgas. — Mit dem Platinrückstand verfährt man folgendermafsen:

Man vermischt diesen Rückstand *) mit seinem gleichen Gewicht verknisterten und fein geriebenen Kochsalzes. Dieses Gemenge füllt man in eine weite und lange Glasröhre, am besten von grünem Glas, (im Grofsen würde man Röhren von gebranntem Thon anwenden können). Diese legt man durch einen Röhrenofen, wozu sich der, welchen Lie-

*) Ihn fein zu reiben ist unnöthig. Mineralogen aber werden ihre Mühe belohnt finden, wenn sie vorher diesen Rückstand auf ein Papier ausbreiten und die gröfseren Körner und Blättchen von Osmium-Iridium aussuchen, zumal da diese, selbst bei der obigen Behandlungsweise nur oberflächlich angegriffen werden und verloren gehen würden. — Zuweilen findet man etwas Gold in diesem Rückstand, welches sich nachher aus dem daraus dargestellten Iridium mit verdünntem Königswasser ausziehen läfst. Ferner enthält er Chlorsilber, welches man zuvor mit Ammoniak ausziehen mufs, weil sonst das Iridium silberhaltig wird.

big bei den organischen Analysen anwendet, am besten eignet. Das eine Ende der Röhre setzt man mit einem Chlorentwickelungs-Apparat in Verbindung, und an das andere fügt man einen kleinen, mit einer Gasleitungsröhre versehenen, tubulirten Ballon, welcher zur Aufnahme der absublimirenden Osmiumsäure dient. Die Ableitungsröhre wird in ein Gefäfs mit verdünntem Ammoniak geführt, worin sich die weiter fortgeführten Antheile der Osmiumsäure auflösen. — Unter die Röhre legt man alsdann ihrer ganzen Länge nach glühende Kohlen, so dafs das Gemenge, mit dem sie bis zu etwa $^3/_4$ ihres Querdurchmessers gefüllt ist, in schwaches Glühen kommt. Nun läfst man die Chlorentwickelung beginnen und das Gas in einem nicht zu starken Strom über die Masse streichen. Es wird davon in so grofser Menge und so vollständig absorbirt, dafs in der ersten Zeit keine Blase in das Ammoniak übergeht. Wenn dies in stärkerem Grade zu geschehen anfängt, was, bei Anwendung von z. B. 100 Gramm Platinrückstand, nach etwa 2 Stunden der Fall ist, so ist die Operation beendigt; man läfst den Apparat erkalten und nimmt ihn auseinander.

Der Vergang bei dieser Operation besteht darin, dafs sich Chloridiumnatrium und Chlorosmiumnatrium bilden, die beide in Wasser lösliche Salze sind, und dafs das Titaneisen unangegriffen, also unlöslich bleibt. Durch die Feuchtigkeit des Chlorgases aber scheint das Chlorosmium beständig wieder in der Art zersetzt zu werden, dafs sich Chlorwasserstoffsäure und Osmiumsäure bilden, während metallisches Osmium abgeschieden, und von Neuem der Einwirkung des Chlorgases ausgesetzt wird. Auch findet man gewöhnlich im vorderen Theile der Röhre eine gewisse Menge tief grünes oder rothes Chlorosmium. So viel ist gewifs, dafs man den gröfsten Theil des Osmiums als Osmiumsäure abgeschieden erhält. — Dem weiteren Verfahren, beide Metalle zu isoli-

Digitized by Google

ren, liegen nun ebenfalls die neueren Angaben von Berzelius zu Grunde (Vergl. Poggendorffs Annalen Bd. XIII).

Der gröfsere Theil der Osmiumsäure hat sich in einer schönen Krystallisation in dem kleinen Ballon abgesetzt. Will man sie als solche aufbewahren, so erwärmt man den verkorkten Ballon gelinde, und läfst sie geschmolzen in eine genau verschliefsbare Flasche, oder in eine Glasröhre, die man nachher zuschmilzt, abfliefsen. Hierbei beobachte man aber die gröfste Vorsicht: denn es möchte wohl keine Substanz mehr geben, die in so geringer Menge der Luft beigemischt, auf eine heftigere und nachtheiligere Art auf Augen und Athmungsorgane wirkte, wie das Gas der Osmiumsäure. — Nichts ist leichter, als diesen merkwürdigen Körper wieder krystallisirt zu erhalten. Stellt man das Gefäfs, worin sie enthalten ist, an ein Fenster, oder überhaupt so, dafs es auf einer Seite nur ganz wenig abgekühlt wird, so sublimirt sich die Säure, gleich dem Campher, von einer Stelle zur anderen, und meistens in wohl ausgebildeten, oft bedeutend langen Krystallen.

Das Ammoniak, welches mehr oder weniger Osmiumsäure aufgenommen und sich dadurch gelb gefärbt hat, versetzt man mit noch etwas Salmiak und kohlensaurem Natron, verdampft zur Trockne und erhitzt die Salzmasse in einer Glasretorte bis zum schwachen Glühen. Hierbei wird das Osmium zu Metall reducirt, welches beim Behandeln der Masse mit Wasser als ein schwarzes Pulver zurückbleibt. Man wäscht es aus und trocknet es. Auf dieselbe Art kann man auch die Osmiumsäure im Ballon reduciren, nachdem man sie in Ammoniak aufgelöst hat.

Der mit Chlor behandelte Inhalt der Röhre ist schwach zusammengesintert. Indem man die ganze Röhre in einen hohen Cylinder voll Wasser stellt, sondert sich die Masse leicht ab, und löst sich alles Lösliche auf. Man erhält eine

Digitized by Google

tief braunrothe Auflösung von Iridiumdoppelsalz. Sie riecht stark nach Osmiumsäure, die von zersetztem Chlorosmium herrührt. Man decanthirt die ganze Flüssigkeit von dem unangegriffenen Rückstande, der nun hauptsächlich aus Titaneisensand besteht. Die abgegossene Flüssigkeit unterwirft man der Destillation, um die darin enthaltene Osmiumsäure zu gewinnen, indem man die Dämpfe in verdünntem Ammoniak auffängt. Wenn ungefähr die Hälfte der Flüssigkeit, d. h. alle Osmiumsäure, übergegangen ist, unterbricht man die Destillation und filtrirt die Flüssigkeit.

Kommt es nicht darauf an, ein vollkommen reines Iridium zu erhalten, so verdunstet man diese Auflösung zur Trockne und glüht die Salzmasse bei siner starken Rothglühhitze, so dafs sie schmilzt und Chlornatrium sich zu verflüchtigen anfängt. Das Iridium wird dabei vollständig reducirt, und bleibt beim Auflösen der Salzmasse in Wasser als ein schweres, graues oder schwarzes Metallpulver zurück. Es enthält aber noch Eisen, welches sich wohl zum Theil, aber nicht vollständig bei biesem Zustand gröfserer Dichtigkeit des Iridiums durch heifse concentrirte Salzsäure ausziehen läfst.

Besser verfährt man folgendermafsen: Man stellt die Auflösung des Chloridiumnatriums in einer Schaale zum Abdampfen über Feuer, und versetzt sie während dessen nach und nach mit kohlensaurem Natron, und zwar mit einem Ueberschufs desselben, wobei sich ein anfangs brauner, nach und nach blauschwarz werdender Niederschlag bildet. Die eingetrocknete schwarze Masse wird in einem hessischen Tiegel schwach geglüht, und nach dem Erkalten mit heifsem Wasser ausgezogen. Hierbei bleibt ein kohlschwarzes Pulver zurück, welches Iridiumsesquioxydul ($\dot{I}r$) ist. Man wäscht es aus und trocknet es. Die davon abfiltrirte Salzlösung wird weggegossen, denn sie enthält aufser Kochsalz

Digitized by Google

und kohlensaurem Natron nur etwas chromsaures Alkali, wodurch sie gelb gefärbt ist.

Das Iridiumsesquioxydul enthält, aufser etwas Osmium, dessen Entfernung eine besondere Behandlung erfordern würde, namentlich noch Eisenoxyd. Man legt es in eine lange Glasröhre und leitet Wasserstoffgas darüber. Gewöhnlich wird es von selbst glühend und reducirt sich ohne Anwendung äufserer Wärme. Am sichersten aber ist es, unter die Röhre glühende Kohlen zu legen und das Oxyd so lange im Wasserstoffgas glühend zu halten, als sich noch Wasser bildet.

Das so erhaltene metallische Iridium ist ein schwarzes Pulver. Es enthält viel kaustisches Natron, welches mit dem Sesquioxydul chemisch verbunden war und sich nun durch Wasser ausziehen läfst. Man übergiefst es mit concentrirter Salzsäure und digerirt es damit, wodurch das Eisen ausgezogen wird. Nach dem Auswaschen legt man das Metallpulver mit dem Filtrum zwischen dicke Lagen von Löschpapier und preſst es vermittelst einer starken Schraubenpresse mehrere Stunden lang so stark wie möglich zusammen. Nachdem man den erhaltenen Kuchen langsam völlig ausgetrocknet hat, legt man ihn ganz oder in gröfsere Stücke zerbrochen in einen Tiegel und setzt ihn einem heftigen Gebläsefeuer aus. Auf diese Art erhält man das Iridium in einer ganzen, ziemlich festen, politurfähigen, grauen Masse.

In diesem Zustande kann man es auch unmittelbar aus dem noch eisenhaltigen Sesquioxydul erhalten, wenn man dieses noch feucht zu einem Kuchen stark zusammenpresst und diesen einem heftigen Gebläsefeuer aussetzt. Dann aber erfordert es eine lange anhaltende Digestion mit verdünntem Königswasser, um alles Eisen auszuziehen, mit dem sich zugleich auch etwas Iridium auflöst.

Salmiak oder Chlorkalium, in der Auflösung des Chlor-

Digitized by Google

idiumnatriums, so wie sie bei diesem Verfahren erhalten wird, bis zur Sättigung aufgelöst, schlagen nur den kleineren Theil des Iridiums nieder, selbst wenn man die Auflösung, um alles Iridiumsalz in Chlorid zu verwandeln, vorher mit Chlorgas gesättigt hat. Setzt man das mit Chlorkaliumlösung gewaschene, röthlichschwarze Kaliumiridiumchlorid in einem hessischen Tiegel so lange einer heftigen Weifsglühhitze aus, bis sich alles Chlorkalium verflüchtigt hat, so bleibt vollkommen reines Iridium als ein aus glänzenden, krystallinischen Metallschuppen bestehendes lockeres Skelett zurück.

Bei der Behandlung des Platinrückstandes mit Chlor und Kochsalz verliert er im Durchschnitt 25 bis 30 Procent an Gewicht. Nach einer einmaligen Behandlung ist er aber noch keineswegs erschöft. Unterwirft man ihn, mit seinem halben Gewicht Kochsalz vermischt, noch einmal demselben Verfahren, so verliert er nochmals 5 bis 7 Procent seines Gewichts und man erhält neue Quantitäten von Iridium- und Osmium-Verbindungen. Nach der ersten Behandlung und nach der Ausziehung mit Wasser enthält er deutlich pulverförmiges metallisches Osmium beigemengt, welches sich durch die Einwirkung des Wassers auf Chlorosmium abgeschieden hat.

Einige Beobachtungen über den Phosphor;

von

Dr. *John Davy*,
Assistant Inspector of Army Hospitals in Malta.

(Jameson's The Edinb. new philos. Journ., April to July 1833. 48.)

Es wird als ausgemacht angesehen, dafs der Phosphor unter 64° F. in Sauerstoffgas nicht leuchte und unter seinem Schmelzpunkte damit sich nicht verbinde. In einigen Versuchen, wo ich Phosphor in Sauerstoffgas brachte, das aus chlorsaurem Kali entwickelt war, leuchtete er im Dunkeln nicht zwischen 60 und 80° F.; in andern leuchtete er sehr schwach, selbst schwächer als in atmosphärischer Luft; das Volumen des Sauerstoffgases war in Verlauf mehrerer Stunden nicht merklich verringert. In andern Versuchen leuchtete er sehr stark, und es wurde dabei so viel Wärme entwickelt, dafs der Phosphor zum Schmelzen kam und das Aufsteigen von Wasser oder Quecksilber in der Röhre bemerklich wurde und zuweilen rasch eintrat, indessen brach niemals eine lebhafte Entflammung aus.

Den Grund dieser Unterschiede habe ich nicht bestimmen können. Er hängt aber nicht von der Reinheit des Gases, oder von der Gegenwart kleiner veränderlicher Portionen von atmosphärischer Luft ab. Wahrscheinlich liegt die Ursache dieses Leuchtens in verschiedenen Graden in der Bildung verschiedener Zusammensetzungen von Phosphor und Sauerstoff.

In Uebereinstimmung mit andern Beobachtern habe ich gefunden, dafs Phosphor in verdünntem Sauerstoffgase leuchtet, und in comprimirtem aufhört zu leuchten. Bei einem vermehrten Druck einer Quecksilbersäule von 16 Zoll gab

der in dem Gase mit einer Weingeistlampe erhitzte Phosphor kein Licht aus, bis er schmolz, dann aber verbrannte er explodirend mit Flamme und das Sauerstoffgas war in einem Augenblicke condensirt.

Comprimirte und verdünnte atmosphärische Luft zeigte eine ähnliche Wirkung. In einer gekrümmten Röhre unter einem Druck von 90 Zoll Quecksilber leuchtete der Phosphor nicht. Wenn der Versuch umgekehrt wurde, wurde der Phosphor leuchtend und mehr als unter dem gewöhnlichen atmosphärischen Druck. Das Volumen der in dem einen Versuch comprimirten und in dem andern verdünnten atmosphärischen Luft betrug einen Kubikzoll.

Derselbe Erfolg zeigt sich sehr ausgezeichnet, wenn man Phosphor in einer fest verschlossenen Retorte erhitzt. Die durch die mittelst der Entzündung des Phosphors hervorgebrachte Hitze entstehende Compression verlischt die Flamme, die wieder erscheint, wenn ein Theil der abgesperrten Luft herausgelassen wird.

Wenn man Phosphor unter den Teller einer Luftpumpe bringt, so nimmt der Glanz seines Lichtes im Dunkeln mit der Exhaustion zu, und in dem mit einer guten Pumpe erzeugten mehr vollkommenen Vacuo war das Licht nicht vermindert. Wenn die Luft plötzlich wieder zugelassen wurde, verlöschte das Leuchten.

Wird Phosphor in destillirtem Wasser unter den Recipienten einer Luftpumpe gebracht und die im Wasser aufgelöste Luft ausgepumpt, oder bringt man ihn mittelst eines Drahts aus dem Wasser in die offene Luft, so ist sein Leuchten vermehrt. Taucht man ihn nun in gemeines Wasser und führt ihn schnell in die Luft, so gibt er kein Licht aus. Viele andere ähnliche Wirkungen zeigen, wie anscheinend geringfügige Umstände einen Einfluſs auf den Phosphor ausüben und auf eine Weise, die man nicht a priori erwarten

konnte, seine Verbindung mit Sauerstoff und das davon abhängende Leuchten befördern oder verhindern.

In Uebereinstimmung mit Graham's Versuchen fand ich, dafs der Dampf von Aether, Terpentinöl und eines jeden andern ätherischen Oels, das ich anwandte, das Licht des in gemeiner Luft leuchtenden Phosphors verlöschten. Der Dampf von Alkohol, von Kampher, und selbst Asa foetida bei gewöhnlicher Temperatur besitzt dieselbe Wirkung. In Kampherdampf kann man den Phosphor schmelzen, ohne dafs er leuchtend wird; man kann ihn selbst mit Kampher sublimiren, ohne dafs er sich entzündet. Das gemischte Sublimat von Phosphor und Kampher auf der warmen Hand der Luft ausgesetzt leuchtet nicht; wird es aber gerieben, so entsteht ein glänzendes Licht.

Obgleich der Phosphor in reinem Chlorgase sich entzündet, so verlischt sein Licht doch, wenn er dem Chlordampf ausgesetzt ist, eben so als wenn man ihn über Chlorwasser hält. Dasselbe ist der Fall, wenn er den Dämpfen von Iod oder Brom ausgesetzt ist.

Er leuchtet nicht im Salpetergase, wenn es auch mit atmosphärischer Luft gemischt ist. Beim Erhitzen in diesem Gase schmilzt er, und beim Sublimationspunkte wird das Gas unter Explosion mit einer glänzenden Flamme zersetzt. Sein Licht verlöscht im Dampfe der salpetrigen Säure, wenn derselbe auch mit atmosphärischer Luft so sehr verdünnt ist, dafs man die Säure durch den Geruch kaum wahrnehmen kann.

Die Dämpfe von Ammoniak, Salzsäure, destillirtem Essig und Blausäure scheinen das Leuchten des Phosphors nicht zu verhindern, sie erhöhen vielmehr den Glanz seines Lichtes. Er leuchtet in kohlensaurem und in salzsaurem Gase, wenn die geringste Quantität atmosphärischer Luft darin gegenwärtig ist.

Der Phosphor scheint löslich oder fähig in Dampfform aufzusteigen in Salzsäuregas, Kohlensäuregas und in Wasserstoffgas; denn, wenn diese Gase mit Phosphor einige Zeit über Quecksilber abgesperrt werden, und man sie dann in eine Röhre mit atmosphärischer Luft treten läfst, so entsteht ein glänzendes Licht. Derselbe Erfolg findet statt, wenn das Stickstoffgas der atmosphärischen Luft, durch die *langsame* Wirkung des Phosphors von Sauerstoff befreiet, in atmosphärische Luft oder Sauerstoffgas gebracht wird. Das umgekehrte ist aber der Fall, wenn der Sauerstoff der atmosphärischen Luft durch eine *intensive* Verbrennung abgeschieden wurde. Wie sehr man auch den Phosphor im Ueberschufs mag angewendet haben, und obgleich er in dem Stickstoffgase sublimirte, so hat dieses doch nicht die Eigenschaft erhalten, nach Zumischung atmosphärischer Luft zu leuchten, obgleich man durch den Geruch Phosphor darin aufgelöst erkennen konnte.

Graham hat die merkwürdige Wirkung der verschiedenen Varietäten des Kohlenwasserstoffs, das Licht des Phosphors auszulöschen, auseinandergesetzt. Meine Versuche mit diesem Gase gaben dasselbe Resultat. Wasserstoffgas, mittelst Eisenfeile und verdünnter Schwefelsäure entwickelt, wirkte ähnlich, obgleich in geringerem Grade. Ein Volum desselben mit 59 Volum. atmosphärischer Luft vermischt, verhinderte das Leuchten des hineingetauchten Phosphors. Dieses Resultat ist wahrscheinlich abhängig von der Gegenwart einer Spur von Dampf eines der Naphtha ähnlichen Körpers, wovon der Geruch des auf bemerkte Weise dargestellten Wasserstoffs herrührt, oder von der Gegenwart von etwas Kohlenwasserstoff. Etwas des Wasserstoffs mit Sauerstoff durch den electrischen Funken verbrannt, gab eine höchst geringe Spur Kohlensäure. Wasserstoffgas, welches mittelst reinem Stahl, Claviersaiten, dargestellt war,

bewirkte, atmosphärischer Luft beigemischt, kein Verlöschen des Leuchtens des Phosphors.

Einige der erhaltenen Resultate dürften für die praktische Chemie nicht uninteressant seyn. Graham hat gezeigt, dafs man mittelst Phosphor die Gegenwart kleiner Mengen von Kohlenwasserstoff in Gasgemischen entdecken kann. Er kann ebenfalls als ein Reagens für die Reinheit des salzsauren, kohlensauren und des Wasserstoff-Gases dienen. Wenn sie die kleinste Menge atmosphärischer Luft enthalten, leuchtet Phosphor in diesem Gase. Es ist eben angeführt worden, wie man mittelst Phosphor eine Verunreinigung des Wasserstoffgases entdecken kann, und ebenso dadurch ähnliche Verunreinigungen anderer Gase, in welchen, nach Zumischung atmosphärischer Luft, der Phosphor gewöhnlich leuchtet.

Ueber die Unterscheidung des phosphorsauren Kalks von phosphorsaurer Magnesia;

von

G. O. Rees.

(The Lond. and Edinb. philos. Magaz. and Journ. of Science. 1833. II. 442.)

Wenn phosphorsaurer Kalk in Harnsteinen zugleich mit phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia vorkömmt, so ist es schwierig beide zu unterscheiden. Folgendes Verfahren aber führt völlig zum Zwecke.

Zwei bis drei Gran des zu untersuchenden Harnsteins werden bis zum Rothglühen erhitzt, um das Ammoniak auszutreiben, der Rückstand wird in verdünnter Salzsäure auf-

gelöst, und die Auflösung mit doppeltkohlensaurem Kali übersättigt. Ein Theil der Base des Phosphors, sey es Kalk oder Magnesia, wird als Bicarbonat in Auflösung gehalten und kann nach Filtriren und Kochen als Carbonat erhalten werden. Dieses Carbonat wird gut ausgewaschen, um es von anhängendem phosphorsauren Kali zu befreien, und dann wird in verdünnter Salzsäure aufgelöst. Auf diese Weise wird die Phosphorsäure gänzlich von den Erden geschieden, und deren gewöhnliche Reagentien wirken charakteristisch darauf. Ist z. B. Magnesia vorhanden, so bringt Ammoniak einen in salzsaurer Ammoniaklösung auflöslichen Niederschlag hervor; ist Kalk in der Auflösung, so wird er durch oxalsaures Ammoniak gefällt, und wenn beide Erden vorhanden sind, finden beide Reactionen statt.

Die Eigenschaft des doppeltkohlensauren Kali, die Phosphate zu zersetzen, ist nur bei qualitativen Versuchen nützlich, da die Umwandlung in Carbonat nur theilweise geschieht. Die Anwendung der Bleisalze, um die Erden von der Phosphorsäure zu befreien, erfordert viel Zeit und Aufmerksamkeit; da das hier empfohlene Verfahren nur wenig Minuten bedarf und obgleich nicht so vollkommen in seinen Wirkungen, doch völlig ausreicht, diese Erden zu unterscheiden, wenn sie mit Phosphorsäure verbunden sind.

Analyse der schwefelsauren Alaunerde von dem Vulkan von Pasto

von

M. Boussingault.

Als ich mich im Krater des Vulkans von Pasto befand, um dessen Produkte kennen zu lernen, suchten die mich begleitenden Indier eifrig eine salzige Materie auf und nahmen eine grofse Menge davon mit, um sie zur Färberei zu gebrauchen. Sie war am Geschmack leicht für ein Alaunerde-Salz zu erkennen. Es findet sich in weifsen Massen, oft in Begleitung von schwefelsaurem Kalk, an den durch schweflige Säure angegriffenen Trachytfelsen.

Einige Versuche zeigten, dafs dieses Salz nur Schwefelsäure, Alaunerde, Wasser und eine gewisse Quantität einer fremden unlöslichen Materie enthielt. Eine ausführliche Analyse gab:

Fremde Theile . . .	0,18 Grammen
Schwefelsäure . . .	0,81
Alaunerde	0,34
Wasser	1,12
Schwefelsauren Kalk .	Spuren

In 100 Theilen mit Hinweglassung der fremden Theile:

Schwefelsäure	35,68
Alaunerde	14,98
Wasser	49,34

Es ist diese Zusammensetzung gleich mit der Zusammensetzung der schwefelsauren Alaunerde von Saldana, welche der Formel $\ddot{A}e\,\ddot{S}^4 + 18\,Aq$ entspricht.

Chemische Untersuchung einer mineralischen Substanz, welche sich aus der heissen Mineralquelle zu Coconnco bei Popayan absetzt.

Von

M. Boussingault.

Die Mineralquelle dringt ungestüm aus dem Trachytfelsen hervor, welcher den Boden der ganzen Gegend um Coconnco ausmacht; es entwickelt sich aus deren Wasser eine so grofse Menge Schwefelwasserstoffgas und Kohlensäure, dafs man nicht lange bei der Quelle verweilen kann. Ich fand die Temperatur des Wassers = 72,8° Cels. Nach dem Erkalten besitzt dieses Wasser keinen hepatischen Geruch mehr, und beim Sieden setzt es eine geringe Quantität kohlensauren Kalk ab, in welchem man leicht die Gegenwart von kohlensaurem Mangan erkennt. Das Wasser enthält dann nur noch Natronsalze und ist merklich alkalisch. Ich fand in diesem Wasser:

Schwefelsaures Natron . . .	0,00389
Chlornatrium	0,00275
Natron-Bicarbonat	0,00069
Kohlensauren Kalk	0,00010
Kohlensaure Magnesia, Mangan und Kieselerde	Spuren

Schwefelwasserstoff und Kohlensäure, in grofser Menge.

Der Felsen, aus welchem die Quelle dringt, ist von einer grofsen Masse einer Concretion bedeckt, welche sich aus dem Wasser absetzt. Sie besitzt eine schmutzigweifse Farbe, ist leicht durchscheinend, ritzt stark den Kalkspath und wird

vom Flufsspath geritzt; ihr spec. Gew. ist = 2,77. Sie löst sich in Säuren mit Aufbrausen, allein langsamer als kohlensaurer Kalk, wie dies auch bei dem Dolomit der Fall ist. Vor dem Löthrohr erhitzt wird sie schwarz und gibt dann mit Chlorwasserstoffsäure Chlor.

Nach einer Analyse, die ich von dieser Substanz machte, enthält dieselbe:

Kohlensauren Kalk	0,742
Kohlensaures Mangan	0,210
Kohlensaure Magnesia	0,040
Schwefelsaures Natron	0,008

Wenn man blos den kohlensauren Kalk und das kohlensaure Mangan in Betracht zieht, so erhält man:

Kohlensauren Kalk	0,77 =	4 At.
Kohlensaures Mangan	0,23 =	1 »

Man mufs aber nicht vergessen, dafs diese beiden Carbonate isomorph sind. Ich überlasse es den Mineralogen zu entscheiden, ob eine von einem Mineralwasser abgesetzte chemische Verbindung eine Species in dem Mineralsystem abgeben kann.

Bergmann ist so viel ich weifs der erste, welcher die Gegenwart des Mangans in einem Mineralwasser dargethan hat. Vor einigen Jahren fand Hr. Berzelius Spuren von kohlensaurem Mangan in dem Bodensatz des Karlsbader Wassers; allein so viel ich weifs hat man noch keine an Mangan so reichhaltige Mineralquelle gefunden, als die von Coconnco.

Ueber das Zinkoxyd.

Von der Hagen-Bucholzschen Stiftung wurde für das Jahr 1832 eine Arbeit über das Zinkoxyd aufgegeben. Diese betraf die in den Ueberschriften der Abtheilungen der nachfolgenden Abhandlung angegebenen Punkte.

Unter den eingegangenen Abhandlungen wurde die des Herrn Bonnet mit dem ersten Preise, der goldenen Medaille der Stiftung, gekrönt, die der Herren Jahnsen, Sander, Kühnen und Schwacke erhielten die silberne und die Herren Laux und Fischer die bronzene Medaille. Aus diesen sämmtlichen sehr ausführlichen Abhandlungen ist nachstehender Auszug bearbeitet.

Br.

I.

Ueber die gelbe Färbung, welche das Zinkoxyd in der Hitze annimmt und die beim Erkalten wieder verschwindet.

Hierüber sind vorzüglich von Jansen, Kühnen und Schwake gewählte Versuche angestellt. Durch Erhitzen des Zinkoxydes in Sauerstoffgas, in Kohlensäure, in einem möglichst luftverdünntem Raume und in Stickstoffgase tritt die gelbe Färbung ein, die während des Erkaltens wieder verschwindet. Geschieht das Erhitzen in einer Atmosphäre von Kohlensäure, so erleidet diese keine Veränderung; sie wird, wie ein Versuch von Kühnen zeigt, nachher von kaustischem Kali völlig absorbirt. Beim Erhitzen des Zinkoxydes in einer Atmosphäre von Sauerstoffgas wird von letzterer beim Eintreten der gelben Farbe nichts absorbirt, eben so wenig beim Erkalten, und auch kein Sauerstoffgas vom Oxyde während dieser Perioden ausgegeben. Die Ver-

suche sämmtlicher Preisbewerber gehen darauf hinaus zu zeigen, *dafs die in Rede stehende Erscheinung eine Eigenschaft des Zinkoxydes sey.*

Hinsichtlich der Einwirkung der Hitze, führt Bonnet an, lassen sich die unorganischen Körper in mehre Klassen bringen:

1. Manche Körper werden in der Hitze so verändert, dafs sie darnach gegen Reagentien anders sich verhalten als im ungeglüheten Zustande, ohne aber in ihrer Zusammensetzung einen Unterschied zu zeigen. Z. B. die *Phosphorsäure.*

2. Andere Körper erleiden durch die Hitze eine solche Veränderung, dafs sie in ihren sonstigen Lösungsmitteln schwerer löslich sind. Der Grund dieser Veränderung liegt zwar in vielen Fällen in einem Verlust von Wasser, indessen mufs doch auch die Hitze eine für sich bestehende Wirkung ausüben, da das ihnen mit den Lösungsmitteln dargebotene Wasser die erste Löslichkeit bei mehren Körpern in diesem Falle nicht wieder erzeugt. Auch deutet das Phänomen des Erglühens nach dem Erhitzen, welches viele hierher gehörige Körper zeigen, auf eine für sich bestehende Wirkung der Wärme.

Es sind hierher zu rechnen *Thonerde*, *Eisenoxyd* und vielleicht auch aus der organischen Natur das *Eiweifs.*

3. Einige Körper zeigen in der Hitze eine Farbenänderung, wo aber mit der Ursache die Wirkung aufhört. Z. B. *Jodblei, Quecksilberjodid, Quecksilberoxyd, vanadinsaures Bleioxyd* und auch das *Zinkoxyd.*

II.

Verhalten der Alkalien gegen Zinksalze.

Von Bonnet sind hierüber viele Versuche angestellt worden.

Digitized by Google

1. Ammoniak und Zinksalze.

a) Bei einer zur Zersetzung der Zinksalze nicht hinreichenden Ammoniakmenge.

Eine Auflösung von 1 Unze kryst. schwefelsaurem Zinkoxyd in 10 Unzen Wasser wurde mit 3 Drachmen Aetzammoniakflüssigkeit von 0,960 specif. Gew. vermischt. Nach einigem Auswaschen zeigte die ablaufende Flüssigkeit keinen Gehalt von Zinkoxyd, aber auch nach mehrtägigem Auswaschen gab sie noch Spuren von Schwefelsäure und Ammoniak zu erkennen. Der Niederschlag enthielt:

Zinkoxyd	82,27
Schwefelsäure	16,68
Ammoniak	1,05
	100

Wenn man das Ammoniak und die dafür nöthige Schwefelsäure (2,47) abzieht, so bleiben

Zinkoxyd	85,27	6 At.	85,26
Schwefelsäure	14,73	1 »	14,24
	100		100

Unter diesen Umständen entsteht also *Sechstel basisch schwefelsaures Zinkoxyd*, von welchem das schwefelsaure Ammoniak auch durch anhaltendes Auswaschen kaum gänzlich zu trennen ist.

Das Zinkoxyd ist überhaupt sehr geneigt zur Bildung von basischen Salzen. Wenn 1 Zinkoxyd mit 2 schwefelsaurem Zinkoxyd und Wasser angerieben wird, so enthält der ausgewaschene Rückstand auf 4,46 Schwefelsäure 36 Zinkoxyd. Er könnte demnach als *achtel schwefelsaures Zinkoxyd* angesehen werden, wenn man annehmen darf, dafs auf obige Weise feste Verbindungen entstehen. Diese Verbindungen werden aber nach den Umständen verschieden ausfallen, so dafs man als allgemein richtig nur sagen kann,

Digitized by Google

dafs basische Salze entstehen, wenn Zinkoxyd mit Zinksalzen in Berührung kommt.

Wird eine Auflösung von Zink in *Salzsäure* mit Aetzammoniak gemischt, so dafs noch eine bedeutende Menge Chlorzink unzersetzt bleibt, so enthält der möglichst ausgewaschene Niederschlag:

Zinkoxyd	88,66
Chlor	10,12
Ammonium	1,22
	100

Das Ammonium würde 2,37 Chlor erfordern. Es bleiben daher 7,75 Chlor übrig, die 7,05 Zink, = 8,80 Zinkoxyd, aufnehmen, woraus 14,80 Chlorgas entstehen, die mit 79,86 Zinkoxyd verbunden sind. In 100:

Chlorzink	15,63
Zinkoxyd	84,37

Wird die Auflösung des Zinks in *Salpetersäure* durch Ammoniak nur unvollkommen gefällt, so enthält der Niederschlag nach dem Auswaschen wie in den beiden vorhergehenden Fällen, noch Salpetersäure und Ammoniak.

b) Bei einer zur völligen Zersetzung der Zinksalze erforderlichen Ammoniakmenge.

Wird eine Auflösung von schwefelsaurem Zinkoxyde in Wasser mit so viel Ammoniak vermischt, dafs das Curcumapapier eine schwache alkalische Reaction zeigt, so enthält der entstandene Niederschlag auch nach mehrtägigem Auswaschen fortwährend nach Schwefelsäure und Ammoniak. Er bestand in 100 Theilen aus:

Zinkoxyd	82,37
Schwefelsäure	13,61
Ammoniak	4,02
	100

Er erscheint wesentlich als *achtel schwefelsaures Zinkoxyd*, dem noch schwefelsaures Ammoniak und etwas freies (?) Ammoniak anhängt.

Bei der Fällung der Zinksalze durch Ammoniak findet ein Unterschied statt, ob man letztes im Ueberschufs oder nur so lange zusetzt, als noch ein Niederschlag bewirkt wird. Hört man mit dem Ammoniakzusatz auf, wenn kein Niederschlag mehr entsteht, so enthält die Flüssigkeit noch etwas neutrales schwefelsaures Zinkoxyd, weil die Ammoniaksalze im Stande sind, die Fällung der Zinksalze zu verhindern. Durch Verdunsten der in diesem Falle von dem Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit erhält man ein Doppelsalz von schwefelsaurem Zinkoxyd und schwefelsaurem Ammoniak. Die von den Krystallen abgegossene Mutterlauge wurde durch Ammoniak nicht mehr gefällt, wegen der überwiegenden Menge von schwefelsaurem Ammoniak, die sie enthielt, ungeachtet Reagentien noch einen Zinkgehalt darin nachwiesen.

Das eben bemerkte Doppelsalz hat Bonnet analysirt. Es enthält:

Zinkoxyd	19,00
Ammoniak	7,97
Schwefelsäure	38,13
Wasser	34,90
	100

Dieses stimmt nahe mit Mitscherlichs Analyse des Doppelsalzes aus schwefelsaurem Zinkoxyd und schwefelsaurem Ammoniak überein, das also auch im obigen Versuche entstand, und zwar dadurch, dafs das gebildete schwefelsaure Ammoniak die Fällung des Zinkoxydes verhinderte, als noch eine Quantität davon als neutrales schwefelsaures Salz in der Flüssigkeit vorhanden war.

Aus besonders angestellten Versuchen fand Bonnet, dafs eine Auflösung, die 48,49 Gran wasserfreies schwefelsaures

Digitized by Google

Ammoniak in 6 Drachmen Wasser enthielt, 17 Gran schwefelsaures Zinkoxyd aufnehmen konnte, ohne durch kaustisches Ammoniak, kaustisches Kali oder Natron getrübt zu werden. Dieses geschah aber mit kohlensaurem Kali und kohlensaurem Natron.

Man könnte vermuthen, dafs das Zinkoxyd, des durch das Ammoniak doch jedenfalls zersetzten Zinksalzes als reines Zinkoxyd in Ammoniak aufgelöst sey. Dem ist aber nicht so. Wenn man eine solche Auflösung mit Wasser verdünnt, so scheidet sich basisch schwefelsaures Zinkoxyd ab, mit einem Rückhalte von schwefelsaurem Ammoniak. Kaustisches Kali und kaust. Natron können insofern die Fällung verhindern, als sie aus dem Ammoniaksalze Ammoniak frei machen, welches Zinkoxyd auflöst, was zum Theil auch mit kohlensaurem Kali und Natron, jedoch in geringerem Grade der Fall ist, oder sie scheiden, in geringer Menge angewandt, Zinkoxyd ab, welches im Stande ist, Ammoniaksalze zu zersetzen, wenn es mit der Auflösung derselben mit und ohne Anwendung der Wärme, in Berührung ist. ½ Unze verdünnte Schwefelsäure von 1,11 spec. Gew. mit Ammoniak gesättigt, so dafs noch eine schwach saure Reaction stattfand, und dann mit 60 Gran Zinkoxyd erhitzt, hinterliefs auf dem Filter einen nach einiger Zeit erhärtenden Rückstand, der in 100 bestand aus:

Zinkoxyd	86,71
Schwefelsäure	10,73
Ammoniak	2,56
	100

Wird *Chlorzink*lösung mit Aetzammoniak vermischt, in geringem Ueberschufs, so entsteht ein gallertartiger Niederschlag, der auch nach anhaltendem Auswaschen schwach alkalisch reagirt und in 100 enthält:

Zinkoxyd	86,42
Chlor	11,16
Ammoniak	2,42
	100

Wenn man dem Ammoniak die zur Sättigung erforderliche Menge Chlor zurechnet, unentschieden lassend, ob in dem Niederschlage noch eine Spur freien Ammoniaks oder Zinkoxyd-Ammoniaks enthalten sey, so bleiben für das Zinkoxyd 6,42 Chlor übrig, die 5,84 Zink = 7,29 Zinkoxyd erfordern. Es entstehen daraus 12,26 Chlorzink neben 79,13 Zinkoxyd, folglich in 100:

Chlorzink	13,41
Zinkoxyd	86,59
	100

Das Ammoniak kann also nur eine theilweise Zersetzung des Chlorzinks zu Wege bringen, ohnstreitig deshalb, weil Zinkoxyd die Ammoniaksalze zu zerlegen vermag, weshalb selbst dann, wenn auch im Augenblick der Einwirkung des Ammoniaks Zinkoxyd abgeschieden würde, dieses durch Zersetzung von Ammoniaksalz wieder zu einem basischen Salze werden würde.

Die von obigem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit gab durch Verdunsten eine geringe Menge von Krystallen, die ein Doppelsalz aus Chlorzink und Chlorammonium waren. Die von diesen Krystallen abgegossene Mutterlauge wurde durch Ammoniak nicht getrübt, obgleich sie noch viel Zinksalz enthielt. Aus einem besonders angestellten Versuche ergab sich, dafs wenn eine halbe Drachme Wasser 10,35 Gran Chlorzink enthält und 16 Gran Salmiak, durch Ammoniak keine Fällung mehr darin hervorgebracht wird, wohl aber durch Verdünnen mit Wasser, wo sich basisches Chlorzink mit etwas Salmiak ausscheidet.

Digitized by Google

Die Wirkung des Zinkoxydes auf eine Auflösung von Salmiak ist so energisch, dafs sie überrascht. Wird 1 Unze Salmiak in 3 Unzen Wasser gelöst, und die heifse Auflösung mit 2 Drachmen geglüheten Zinkoxydes geschüttelt, so löst sich unter starker Ammoniakentwicklung das Oxyd bis auf eine Spur auf. Aus der heifs filtrirten Auflösung scheiden sich nach und nach Krystalle ab. In Säuren lösen sie sich vollständig; an einem warmen Orte geben sie Ammoniak aus, verlieren aber nur wenig an Gewicht, so dafs man die Abwesenheit des Krystallwassers daraus schliefsen kann. Dieses Salz bestand aus:

Zink	38,62	1 At.	38,03
Chlor	41,32	1 »	41,75
Ammoniak	20,06	1 »	20,22
	100		100

Durch Zerreiben mit Wasser werden diese Krystalle zerlegt und hinterlassen einen Rückstand, der basisches Chlorzink, oder vielmehr Chlorzink mit Zinkoxyd-Ammoniak ist.

Wird eine Auflösung von *salpetersaurem Zinkoxyde* mit Ammoniak bis zur schwachen alkalischen Reaction vermischt, so enthält der Niederschlag nach öfterm Auswaschen stets noch etwas salpetersaures Ammoniak. Beim Erhitzen des Niederschlages bemerkt man anfangs die Produkte der Zersetzung des salpetersauren Ammoniaks, dann mit einem Male eine intensivrothe Färbung der nächsten Atmosphäre auf salpetrige Säure.

c) Bei einer solchen Quantität des Fällungsmittels, dafs der anfänglich entstandene Niederschlag wieder aufgelöst wird.

Es wurde ½ Unze schwefelsaures Zink in 2 Unzen Wasser aufgelöst und so viel Ammoniak zugesetzt, dafs der anfänglich entstandene Niederschlag wieder aufgelöst wurde.

Durch Zusatz der achtfachen Menge Wassers trübte sich die Auflösung. Es bildete sich ein reichlicher Niederschlag, Dieser bestand aus:

Zinkoxyd	81,65
Schwefelsäure	15,93
Ammoniak	2,42
	100

Das Ammoniak würde 5,65 Schwefelsäure erfordern und, mit Ausscheidung des schwefelsauren Ammoniaks, dieses basische Zinksalz enthalten:

Zinkoxyd	88,82	8 At.	88,93
Schwefelsäure	11,18	1 »	11,07
	100		100

Die basischen schwefelsauren Zinkoxyd - Niederschläge sind getrocknet hart und schwer zu zertheilen. Beim Erhitzen werden sie zuerst schwarz, grau, röthlich und hinterlassen einen schmutzig weifsen Rückstand. Wenn ziemlich viel schwefelsaures Ammoniak gegenwärtig ist, so bildet sich deutlich etwas Schwefelzink.

2. Kaustisches Kali und Zinksalze.

a) Bei einer zur vollständigen Fällung nicht hinreichenden Menge.

1 Unze *schwefelsaures Zinkoxyd* wurde in 10 Unzen Wasser gelöst und mit ½ Unze Aetzkalilauge von 1,30 spec. Gew. vermischt. Der entstandene Niederschlag enthielt:

			Rechnung:
Zinkoxyd	79,43	4 At.	80,06
Schwefelsäure	20,57	1 »	19,94
	100		

Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit wurde nochmals mit etwas Aetzkalilauge gefällt und gab einen Niederschlag, der nach häufigem Auswaschen enthielt:

	Versuch		Rechnung
Zinkoxyd	88,55	8 At.	88,93
Schwefelsäure	11,45	1 „	11,07
	100		100

Wird eine Auflösung von Zink in *Salzsäure* mit so viel Aetzkalilauge versetzt, dafs etwa $^1/_3$ des Zinks ausgefällt wird, so bekommt man einen Niederschlag, der nach anhaltendem Auswaschen auf 25 Zinkoxyd 0,86 Chlor enthält, die Menge des Chlors ist so gering, dafs man eine wirkliche basische Verbindung hier nicht annehmen kann, und der Rückhalt von Chlorzink würde durch ein ferneres Auswaschen vielleicht völlig entfernt werden.

Wenn man eine Auflösung von Zink in *Salpetersäure* mit so viel Aetzkali vermischt, dafs etwa die Hälfte des Salzes zersetzt wird, so ist in dem Niederschlage nach langem Auswaschen noch Salpetersäure enthalten, die aber nach fortgesetztem Auswaschen bis auf eine Spur verschwindet. Es scheint daher ein basisches salpetersaures Zinkoxyd zu existiren, dieses aber in Wasser löslich zu seyn. Wurde der Niederschlag so lange ausgewaschen, bis in dem Waschwasser kein Zink mehr enthalten war, so gab er kaum eine Spur von Salpetersäure noch zu erkennen.

b) Bei einer zur vollständigen Fällung erforderlichen Menge.

In diesem Falle entsteht ein durchscheinender, schwer sich senkender Niederschlag, der auch nach anhaltendem Auswaschen schwach alkalisch reagirt, und noch Schwefelsäure enthält, wenn das Waschwasser von Barytsalz nicht mehr getrübt wird. Ein neuer Zusatz von Kali entzieht ihm noch eine geringe Menge Schwefelsäure. Die Schwierigkeit diese ganz wegzuschaffen, liegt wohl darin, dafs das zum Theil vom Zinkoxyde gebundene Kali verhindert wird, eine vollständige Abscheidung der Schwefelsäure zu bewirken.

Der Niederschlag trocknet zu harten, der Zunge fest anhängenden Stücken aus, wird beim Glühen erst grau, dann gelb, nach dem Erkalten schmutzig weifs, und löst sich dann in Säuren unter schwacher Entwicklung von Schwefelwasserstoff auf. Wird der Niederschlag nach dem Glühen mit Wasser angerieben, so reagirt dieses wenig auf Curcumapapier, aber nicht unbedeutend auf Barytsalze, so dafs also das Kali das basische Salz zersetzt hat.

Wenn man beim Fällen des Zinksalzes einen Ueberschufs von Aetzkali vermeidet, so enthält der Niederschlag immer etwas basisches Salz, und ist beiweitem nicht so zart, als ein mit einem kohlensauren Alkali dargestelltes Zinkoxyd.

Bei Anwendung einer Auflösung von Zink in Salzsäure ist der Erfolg ähnlich. Durch einen schwachen Ueberschufs von Aetzkali erhält man einen Niederschlag, der auch nach anhaltendem Auswaschen alkalisch reagirt, eine Spur Salzsäure zu erkennen gibt, und bei Vermeidung eines Ueberschusses von Aetzkali hängt dem Zinkoxyde auch nach häufigem Auswaschen etwas Chlorzink an.

Wird eine salpetersaure Zinklösung mit Aetzkali vollständig gefällt, so ist in dem anhaltend gewaschenen Niederschlage keine Spur von Salpetersäure zu entdecken. Ebenso ist es bei einem geringen Ueberschufs des Fällungsmittels, das wie bei den vorhergehenden Zinksalzen mit in den Niederschlag eingeht.

3. Kaustisches Natron und Zinksalz.

Der Niederschlag welcher entsteht, wenn nur so viel kaustisches Natron einer *schwefelsauren Zinklösung* zugesetzt wird, dafs noch eine bedeutende Menge Zinksalz unzersetzt bleibt, hat nach Bonnet folgende Zusammensetzung:

	Versuch		Berechnung
Zinkoxyd	79,49	4 At.	80,06
Schwefelsäure	20,51	1 „	19,94
	100		100

Wird die Zinksalzlösung zersetzt, so dafs das Natron eben prädominirt, so enthält der Niederschlag, wenn die Abwaschflüssigkeiten auch nicht mehr auf Barytsalze reagiren, noch etwas Schwefelsäure.

Gegen *Chlorzink* und *salpetersaures Zinkoxyd* verhält sich das Aetznatron wie das Aetzkali.

Was die Anwendbarkeit der Aetzalkalien zur Darstellung des Zinkoxydes betrifft, so schliefst Bonnet:

1. *Rücksichtlich des Ammoniaks.* Da aus einer Auflösung von Zinkoxydsalz in Ammoniak durch Wasser ein basis. Salz gefällt wird, und die Ammoniaksalze auch durch Zinkoxyd zersetzt werden, so kann der Niederschlag nicht aus reinem Zinkoxyd bestehen. Abgesehen hiervon hat man bei Anwendung von Aetzammoniak immer einen Verlust an Zinkoxyd, das in dem Ammoniaksalze aufgelöst bleibt.

2. *Rücksichtlich des kaustischen Kalis und kaustischen Natrons.* Der mehr oder weniger reiche Gehalt derselben an Kohlensäure macht den Niederschlag in seiner Mischung ungleich; besonders aber ist der Umstand, dafs das ausgeschiedene Zinkoxyd noch etwas basisches Salz enthält bei einer genauen Zersetzung, und bei einem Ueberschufs von Alkali sogleich Zinkoxyd-Alkali entsteht, gegen die Anwendbarkeit der kaustischen Alkalien zur Darstellung eines reinen Zinkoxydes.

Verhalten der kaustischen Alkalien gegen Zinkoxyd.

Von 10 Gran Zinkoxyd hatten sich in einer Unze *Aetzammoniakflüssigkeit* von 0,951 spec. Gew. (= 59,52 Ammoniak nach Davy) 6 Gran aufgelöst. Beim schnellen Verdun-

sten enthielt er etwas Ammoniak und die Verbindung war kohlensauer geworden. Wird das vorher weifse Oxyd geglühet, so zeigt es nachher einen Stich ins Fleischfarbene.

Obige Auflösung des Zinkoxydes in Ammoniak trübt sich erst mit der achtfachen Menge Wasser, nicht durch hineingeleitete Kohlensäure. Mit 2 Th. Alkohol vermischt, setzt sie nach einigen Tagen an den Wänden des Glases krystallinische Häufchen von kohlensaurem Zinkoxyd-Ammoniak ab.

Eine Auflösung von Zinkoxydhydrat in Ammoniak wurde bei — 5° R. in eine Frostmischung aus salzsaurem Kalk und Schnee gebracht; es setzte sich aber nichts Krystallinisches daraus ab.

5 Drachmen *Aetzkalilauge* von 1,30 specif. Gew. lösten 2 Drachmen Zinkoxydhydrat. Die Auflösung läfst durch Zumischen von 6 — 8 Th. Alkohol alles Zinkoxyd fallen; es enthält dann eine Spur von kohlensaurem Zinkoxyd-Alkali. Ebenso wird alles Zinkoxyd aus dieser Auflösung abgeschieden, wenn sie an der Luft steht und das Alkali Kohlensäure anzieht; der Niederschlag enthält ebenfalls etwas kohlensaures Zinkoxyd-Alkali. Wird die Auflösung des Zinkoxydes in Kali verdunstet und der Rückstand erhitzt, so schmilzt er zu einer emaillähnlichen Masse; Wasser nimmt daraus kein Zinkoxyd mehr auf.

Natron verhält sich wie Kali.

Kohlensaure Alkalien und Zinksalze.

1) Kohlensaures Ammoniak.

Wenn schwefelsaures Zinkoxyd mit kohlensaurem Ammoniak gefällt wird, so dafs noch ein ziemlicher Theil Zinksalz unzersetzt bleibt, so erhält man einen zarten Niederschlag, der gehörig ausgewaschen frei ist von Schwefelsäure wie von Ammoniak. Auch wenn so viel kohlensaures Am-

moniak genommen wurde, dafs eine kaum merkliche Reaction auf Curcumapapier eintritt, ist der Niederschlag frei von Schwefelsäure und wirkt auch auf Curcumapapier nicht merklich alkalisch.

Gegen siedende Salmiaklösung verhält sich das kohlensaure Zinkoxyd wie das reine; es entweicht Kohlensäure und es bildet sich salzsaures Zinkoxyd-Ammoniak.

2) Kohlensaures Kali und Natron.

Wird eine verdünnte Auflösung von Zinksalz unvollkommen zersetzt und bei einer niedrigen Temperatur, so dafs das Entweichen der Kohlensäure verhindert ist, so wird der Niederschlag nach öfterm Auswaschen frei von Schwefelsäure. Werden diese beiden Umstände nicht berücksichtigt, so enthält der Niederschlag nach längerm Auswaschen gegen 1 Procent Schwefelsäure.

Wenn die Zersetzung des Zinksalzes so weit getrieben wird, dafs nur noch eine kleine Menge desselben frei bleibt, so ist der Niederschlag nach dem Auswaschen ebenfalls frei von Schwefelsäure. Die gröfsere Menge frei werdender Kohlensäure scheint die Bildung einer auch nur geringen Menge des basischen Salzes zu verhindern.

Wird die Auflösung des Zinksalzes heifs gefällt, so erhält man nur bei Anwendung der zur völligen Zersetzung erforderlichen Menge von kohlensaurem Alkali einen von Schwefelsäure freien Niederschlag.

Bei kalter Fällung bleibt freilich etwas Zinkoxyd durch die Kohlensäure aufgelöst, das aber beim Entweichen der letztern sich absetzt. Das Beste ist, genau so viel vom kohlensaurem Alkali zuzusetzen, dafs eine abfiltrirte Farbe nicht mehr getrübt wird.

Wenn man krystallisirtes schwefelsaures Zinkoxyd und Alkali zu gleichen Atomen anwendet, so sollte man stets eine

genaue Zersetzung erwarten; Bonnet fand aber, dafs dieses nicht immer eintrifft. Er hält es für wahrscheinlich, dafs das Zinksalz nicht immer 7 Atome Krystallwasser enthalte, sondern nach der langsameren oder schnelleren Krystallisation und nach der Temperatur variire, wie dieses bei mehren Salzen und kürzlich von Brandes auch beim schwefelsauren Manganoxyde nachgewiesen ist. Jedenfalls dürfte man bei Anwendung des krystallisirten Salzes sich erst von der Zusammensetzung in dieser Rücksicht überzeugen.

Wird die Auflösung des Zinksalzes in der Kälte mit so viel kohlensaurem Alkali vermischt, dafs dieses schwach vorherrscht, so ist der Niederschlag nach dem Auswaschen zwar frei von Schwefelsäure aber nicht von Alkali. Getrocknet erscheint er sehr zusammenhängend, klebt der Zunge an, und zerfällt durch Glühen, besonders vor dem Löthrohre zu strahlenförmigen Lamellen. Wasser nimmt aus dem geglüheten Niederschlage Alkali auf, mit einem Rückhalte von Zinkoxyd. Wahrscheinlich wird durch das Zinkoxyd Kohlensäure ausgetrieben, sonst würde das Alkali beim Auswaschen kein Zinkoxyd enthalten, denn kohlensaures Kali oder — Natron löst kein Zinkoxyd auf.

Wird die Zinksalzlösung heifs mit einem Ueberschufs von kohlensaurem Alkali gefällt, so enthält der Niederschlag stets Alkali.

Verhalten der kohlensauren Alkalien gegen Zinkoxyd.

Das Zinkoxyd wird von kohlensaurer Ammoniakflüssigkeit aufgelöst, und die Auflösung gibt durch Verdunsten kohlensaures Zinkoxyd-Ammoniak in nadelförmigen Krystallen. Die Auflösung wird durch Wasser getrübt; es scheidet sich eine Verbindung mit weniger Ammoniak aus.

Wird ein Ueberschufs von Zinkoxyd mit einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak erhitzt, so verwandelt sich das-

selbe in ein krystallinisches Pulver, welches beim Erhitzen erst braungelb wird, und auch nach dem Glühen einen Stich ins Gelbe behält.

Von kohlensaurem Natron wird das Zinkoxyd weder aufgelöst noch verbindet es sich damit.

Aus den von Jansen angestellten Versuchen ergibt sich ebenfalls, dafs wenn die Zinksalzlösung durch kaustische Alkalien zersetzt wird, von dem Fällungsmittel stets etwas in den Niederschlag mit eingeht, dafs sie daher zur Darstellung eines reinen Zinkoxydes nicht anwendbar sind.

Wenn eine Auflösung von schwefelsaurem Zinkoxyd in 20 Wasser mit einer Auflösung von 1 Aetzkali in 10 Wasser kalt nach Atomen gefällt wird, so entsteht ein anfangs gallertartiger Niederschlag, der nach 24 Stunden ein flockiges nach dem Trocknen sandartig anzufühlendes Pulver bildet, welches zwischen den Zähnen knirscht, beim Glühen 20% Wasser verliert, darnach gelb wird, und geröthetes Lakmuspapier blau macht. Bei einem Uebermafs des Fällungsmittels oder zu starker Verdünnung geht der Niederschlag beim Trocknen zu einer hornartigen Masse zusammen. Der Niederschlag löst sich in kaustischen Alkalien wieder auf, wenn die Fällung aber heifs geschah langsam und in einem grofsen Ueberschufs des Fällungsmittels.

Das von Schindler (Geigers Magaz. 1831. Oct. 38) angegebene Verfahren, das schwefelsaure Zinkoxyd durch kohlensaures Natron kalt nach Atomen zu fällen, fand Jansen ganz geeignet. Geschieht die Fällung heifs, so geht der Niederschlag gleich mehr zusammen, erscheint aber nach dem Trocknen zart und weifs. Durch Glühen nimmt er einen schwachen gelblichen Schein an, eben so wie das kalt gefällte Oxyd. Ist das kohlensaure Oxyd so lange ausgewaschen, bis ein Tropfen beim Verdampfen keinen Fleck mehr hinterläfst, so gibt es nach vorherigem Glühen an Wasser

Digitized by Google

stets etwas schwefelsaures Zinkoxyd ab, aber kein Natron; dabei wird das Oxyd jedesmal weifser. Das schwefelsaure Zink ist dem Niederschlage wahrscheinlich als achtfach basisch schwefelsaures Zinkoxyd beigemengt.

Bei einem Ueberschufs von kohlensaurem Natron erhält man eine dickliche Gallerte, die stets ein gelbgefärbtes Oxyd liefert, von dem Ansehen des durch kaustisches Kali erhaltenen.

Sander bemerkt nach seinen Versuchen, dafs das Zinkoxyd auch nach dem Glühen, obgleich sehr langsam von den kaustischen Alkalien aufgelöst werde. Die Auflösungen sind farblos und hinterlassen bei spontanem Verdunsten eine weifse unkrystallinische trübe Salzmasse, die durch Wasser nicht wieder klar wird, weil die Alkalien Kohlensäure anziehen, wodurch Zinkoxyd gefällt wird. Sind die Auflösungen nur etwas concentrirt, so scheidet sich beim Erhitzen derselben ein weifses Pulver aus, das eine Verbindung von Zinkoxyd mit wenig Alkali ist, das nur durch anhaltendes Digeriren mit Wasser sich trennen läfst. Das Zinkoxyd-Ammoniak läfst das Ammoniak erst bei ziemlich starker Erwärmung fahren. Sind die Lösungen sehr diluirt, so fällt kein Oxyd nieder, mit Ausnahme des Ammoniaks und dieser Niederschlag ist frei von Ammoniak. Die Auflösung des Zinkoxydes in kaustischem Kali wird durch Kieselerde-Kali nicht verändert; mit Thonerde-Kali aber gibt die Auflösung des Zinkoxydes in Ammoniak einen in Alkali löslichen Niederschlag, welcher dem Gahnit analog ist.

Nach Sander können die Zinkoxyd-Alkalien nicht zu der Klasse von Körpern gerechnet werden, die nach festen Mischungsgewichten zusammengesetzt sind, und obwohl das Zinkoxyd gegen die Alkalien die Rolle einer Säure spielt, mufs es doch in dieser Beziehung vom Antimonoxyde unterschieden werden, welches eine bestimmte Sättigungscapacität

hat. Nicht nur werden die Zinkoxyd-Alkalien durch die schwächsten Säuren und durch Temperaturerhöhung zersetzt, sondern in einem diluirten Zustande findet gar keine Vereinigung statt.

Ist die Lösung des Zinksalzes und die des Aetzkali concentrirt und werden beide in gleichen Aequivalenten vermischt, so enthält der Niederschlag stets basisches schwefelsaures Zinkoxyd und etwas Alkali. Sind die Lösungen aber mit der 20 — 30fachen Menge Wasser verdünnt und werden in gleichen Aequivalenten gemischt, so enthält das Zinkoxyd weder basisches Salz noch Alkali, die Lösungen mögen kalt oder heifs zusammengemischt werden. Setzt man der Zinksalzlösung im concentrirten Zustande kaustisches Kali im Ueberschufs zu, so enthält der Niederschlag weniger basisches Salz aber mehr Alkali; wenn die Flüssigkeiten indefs wie oben verdünnt waren, und der Alkali-Ueberschufs nicht sehr merklich war, hat man auch keine Verunreinigung des Niederschlages mit dem Alkali zu befürchten.

Wird das Alkali in geringerer Menge als zur Zersetzung erforderlich ist, zugesetzt, so bilden sich verschiedene basische Salze. Die kaustischen Alkalien lassen sich nach Sänder, unter den obigen Umständen also zur Fällung des Zinkoxydes anwenden, jedenfalls aber gibt er den kohlensauren Alkalien den Vorzug.

Von Kühnen's Versuchen heben wir folgende aus. Der Niederschlag, welchen man von einer Lösung des schwefelsauren Zinks durch so viel kaustisches Natron enthält, als zur Zersetzung hinreicht, ist nach dem Glühen hellgelb. Er besteht aus;

Zinkoxyd	89,0
Schwefelsäure	11,0
Natron	Spuren
	100

Digitized by Google

Wenn der Zinklösung so viel kaustisches Natron zugesetzt wird, bis ohngefähr die Hälfte des Niederschlages wieder aufgelöst ist, so erscheint das Zinkoxyd nach dem Glühen hellgelb und enthält keine Schwefelsäure, aber etwas Natron.

Wird die Zinkauflösung mit Ammoniak zersetzt, so dafs dieses schwach vorherrscht, so erscheint der Niederschlag nach dem Glühen gelb und enthält:

Zinkoxyd	92
Schwefelsäure	8
	100

Wenn man aber so viel Ammoniak nimmt, dafs die Hälfte des Niederschlages sich wieder auflöst, so erscheint er nach dem Glühen zwar auch gelblich, aber enthält keine Schwefelsäure.

Laux führt bei seinen Versuchen unter andern an, dafs er krystallisirte Verbindungen von Zinkoxyd-Alkalien erhalten habe, wenn er die eingeengte Auflösung des Zinkoxydes in Alkali mit einer Schicht Weingeist bedeckte. Es bilden sich nach und nach kleine glänzende, in Wasser leichtlösliche Krystalle, die aus gleichen Atomen von Zinkoxyd und Alkali bestehen. Die Auflösung dieser Verbindungen wird durch Erhitzen zersetzt. Es fällt ein weifses Pulver nieder, welches auf 1 Atom Alkali 2 Atome Zinkoxyd enthält.

Ueber die Einwirkung der kaustischen Alkalien auf Zinkoxyd fand Schwake Folgendes.

Wird kaustische Kalilauge von 1,336 spec. Gew. in eine Auflösung von 1 Th. schwefels. Zinkoxyd in 4 Th. Wasser getröpfelt, so schlägt sich ein Gemenge von basisch schwefelsaurem Zinkoxyd und Zinkoxydhydrat in gallertartigen Flocken nieder. Beim schnellen Vermischen beider Flüssigkeiten bildet sich eine gallertartige Masse, die wie Syrup an den Gefäfsen haftet und beim Erhitzen in starken käseartigen

Digitized by Google

Flocken sich trennt. Werden die Auflösungen aber mit vielem Wasser (100 Th.) verdünnt, so entstehen bei deren Vermischen in der Kälte auch flockigte Niederschläge, in der Wärme aber sondern sie sich als ein schönes weifses Pulver ab. Wenn alles Zinksalz zersetzt wurde, enthielt die überstehende Flüssigkeit nur schwefelsaures Kali, und man bekommt, bei möglichster Vorsicht, ein Zinkoxydhydrat, welches kein basisches Salz enthält. Wenn man aber obige Verdünnung nicht beobachtet, die Flüssigkeiten nicht erwärmt oder das Fällungsmittel zu rasch zusetzt, so enthält der Niederschlag stets basisches Salz.

III u. IV.

Ueber die bleibende gelbliche Färbung manches Zinkoxydes nach dem Glühen und die beste Methode, reines Zinkoxyd und reines Zinkoxydhydrat darzustellen.

Als Verunreinigungen des im Handel vorkommenden Zinks kennt man: Blei, Arsenik, Eisen, Kupfer, Kadmium, Antimon, Mangan, Nickel, Kobalt, Schwefel, Kohle. Diese Verunreinigungen sind nicht constant, manche derselben sind meistens abweichend. Ostindischer Zink, welchen Bonnet untersuchte, enthielt in 100 nur 0,43 Blei und 0,24 Eisen. Bonnet behandelte diesen Zink mit verschiedenen Säuren, um zu sehen, ob die eine oder andere die Abscheidung der Verunreinigungen mehr befördere, und ein reineres Zinksalz liefere. Die Salpetersäure begünstigt zwar die Abscheidung des Eisens am meisten, doch findet sie nicht vollständig statt, und der höhere Preis und die Belästigung durch salpetrige Säure machen ihre Anwendung nicht vortheilhaft. Man bedient sich daher der schwefelsauren Auflösung, da man hinlängliche Mittel besitzt sie zu reinigen. Fällt man die Auflösung durch Schwefelwasserstoff, so können nach

der Fällung noch Eisen, Mangan, Kobalt und Nickel vorhanden seyn; durch metallisches Zink würde noch Kobalt mit gefällt. Sind nach einer der folgenden Methoden Eisen und Mangan niedergeschlagen, so würde man noch auf Nickel und Kobalt untersuchen. Die eingeengte Mutterlauge der zur Krystallisation gebrachten schwefelsauren Zinklösung wird durch Hydrothionammoniak eine schwarze Färbung erleiden, wenn Nickel und Kobalt noch darin vorhanden waren, und in diesem Falle mufs man die Zinklösung durch Krystallisation von diesen Metallsalzen befreien.

Um die Gegenwart des Eisens im Zink nachzuweisen ist vor allen Reagentien die *Galläpfeltinktur* am besten; *Kaliumeisencyanür* und noch mehr *Hydrothionammoniak* stehen der Gallustinctur in diesem Falle weit nach. Da freie Säure die Reaction der Gallustinctur verhindert, so ist es am besten, der Zinkauflösung einen Tropfen Gallustinctur und so viel Ammoniak zuzusetzen, dafs ein geringer durch Umschütteln nicht wieder verschwindender Niederschlag entsteht. Enthält das Zinksalz eine Spur Eisen, so ist der Niederschlag nicht völlig weifs, sondern mehr oder weniger dunkel. Das Ammoniak darf aber nicht vorherrschen, weil sonst die Gallustinctur davon rothbraun gefärbt wird; diese Farbe unterscheidet sich indefs sehr von der grauschwarzen, die mit dem Eisen entsteht. Man braucht nicht mehr als einen Tropfen Gallustinctur zu einer Probe zu nehmen. Setzt man zu dem Niederschlage tropfenweise eine verdünnte Säure, so kann man während dessen Auflösung den Uebergang in die blauschwarze Färbung bei Gegenwart von Eisen, genau beobachten.

Nach Zusatz von Ammoniakflüssigkeit entsteht in der eisenhaltigen Zinkauflösung durch Gallustinctur basisches gallussaures Eisenoxyd. Dieselbe Farbe, die dieses hier zeigt,

sieht man auch, wenn man etwas Eisenoxydsalz in Brunnenwasser bringt und darauf Gallustinctur hinzusetzt.

Neutrale Zinksalze werden von Gallustinctur nicht gefüllt, wenn man aber vorher mit Ammoniak etwas ausfällt, so entsteht eine Trübung, die bei eisenfreiem Salze völlig weifs ist. Diese Trübung zeigt einen Gehalt von basischem Salz an. Um sagen zu können, dafs ein Zinksalz frei von Eisen ist, mufs Ammoniak nach vorherigem Zusatz eines Tropfens Gallustinctur einen weifsen Niederschlag darin erzeugen. Ist er graubraun, so wird dadurch noch eine Spur und ist er violett, ein nicht unbedeutender Gehalt von Eisen dadurch angezeigt.

Bonnet hat hierauf eine genaue Prüfung der Methoden vorgenommen, reines Zinkoxyd darzustellen. Nämlich:

Nach der *Pharmacopoea borussica.* Soll alles Eisen abgeschieden werden, so mufs man erhitzen bis eine durchaus schlackigte Masse entsteht; dies gelingt aber nur bei kleinen Quantitäten, überdies verliert man ziemlich viel Zinkoxyd.

Nach Hermann, mittelst Schwefelwasserstoff und Chlorkalk. Man erhält darnach reines Zinkoxyd. Indessen sind dieser Methode einige nicht ganz ungegründete Vorwürfe gemacht: Der Kalk enthält oft Bittererde, und der Gyps möchte nicht leicht völlig abgeschieden werden; auch ist man gezwungen, das schwefelsaure Zink durch Krystallisation abzuscheiden, was nach andern Methoden nicht nöthig ist, wenn kein Nickel und Kobalt vorhanden.

Nach Veltmann, mittelst Schwefelwasserstoff, Chlorwasser und Fällen des Eisenoxydes und Manganoxydes mit Zinkoxyd. Man erhält ein reines Präparat, aber es ist eine grofse Menge Chlorwasser dazu nöthig.

Nach Greve. Die mit Schwefelwasserstoff behandelte Zinkauflösung wird mit wenig kohlensaurem Natron vermischt, bis sich etwas Zinkoxyd ausscheidet, und dann

Chlorgas hineingeleitet bis zur Entfernung des Eisens. Obwohl man ziemlich lange Chlorgas hineinleiten muſs, so hat diese Methode doch vor den vorhergehenden darin Vorzüge, daſs man nicht direkt Zinkoxyd zuzufügen braucht, und nicht so verdünnte Auflösungen erhält. Diese Methode kommt mit der von Kersten in Fischers Handbuche angegebenen überein.

Nach Frank. Die Anwendung des essigsauren Zinks ist, bei dem Genügen anderer Vorschriften zu umständlich.

Nach Körte. Zink wird in Schwefelsäure aufgelöst, so daſs stets ein Ueberschuſs von Zink vorhanden, in welchem Fall die Säure nicht auf das Eisen wirken soll. In der so bereiteten Auflösung fand Bonnet aber stets Eisen.

Nach Geiger. Die Zinkauflösung wird mit etwas Zinkoxyd gekocht, doch nicht zu lange, weil sonst basisch schwefelsaures Zinkoxyd entsteht. Bonnet lieſs eine Auflösung von 1 Unze eisenhaltigen schwefelsauren Zinkoxyd in 6 Unzen Wasser mit ½ Drachme Zinkoxyd ¼ Stunde lang kochen. Die abfiltrirte Flüssigkeit gab noch Eisen zu erkennen. Oder: Trocknes Zinksalz wird mit $^1/_{12}$ salpetersaurem Zinkoxyd oder salpetersaurem Baryt geglühet, der Rückstand in Wasser gelöst, filtrirt und krystallisirt. Es wurde ein von Eisen völlig reines Zinksalz erhalten. Bei Anwendung von salpetersaurem Baryt ist indeſs eine starke Hitze nöthig und diese Methode ist kostspieliger und umständlicher als die Reinigung mit Chlor.

Nach Dulk. In die schwefelsaure Auflösung von 1 Unze Zink wurde ein 3 Drachmen schwerer Zinkstreifen gestellt. Nach mehrwöchentlicher Berührung brachte in der abfiltrirten angesäuerten Flüssigkeit Schwefelwasserstoff keine Färbung hervor. Sie wurde darauf mit einer Abkochung von 1 Drachme Galläpfeln vermischt, nach einigen Tagen wurde die Flüssigkeit von dem Niederschlage abfiltrirt, verdunstet

und der Rückstand schwach geglühet. Die Auflösung in Wasser zeigte sich frei von Eisen. Diese Methode ist zeitraubend, auch wird bei Anwesenheit von Mangan im Zink dieses nicht mit abgeschieden.

Bonnet versuchte auch, eisenhaltiges schwefelsaures Zink mittelst Salpetersäure zu reinigen. 1 Unze des Salzes in 4 Unzen Wasser gelöst wurde mit 2 Drachmen Salpetersäure gekocht, und dann mit ½ Drachme Zinkoxyd digerirt. Dieses färbte sich bald vom ausgeschiedenen Eisenoxyde und die abfiltrirte Flüssigkeit war frei von Eisen.

Von diesen Reinigungsmethoden wird die Wegschaffung der fremden Metalle nach der Hermannschen am schnellsten erreicht. Wegen der oben bemerkten Nachtheile dürfte indefs die Grevesche noch Vorzüge verdienen. Da nun die Salzlaugen das Chlorgas nicht gut absorbiren, so schlägt Bonnet die Anwendung von *Chlorzinkoxyd* vor. Die schwefelsaure Zinklösung versetze man demzufolge mit etwas Aetzkali. Das niedergefallene Zinkoxydhydrat sammle man auf einer Filter, rühre es mit Wasser zu einem Brei an, und leite so lange Chlorgas hinein als dieses absorbirt wird. Mit diesem Produkte, Chlorzinkoxyd, kann man das übrige Zinksalz leicht und völlig reinigen.

Wenn nun das aus reinen Zinksalzlösungen dargestellte Oxyd nach dem Glühen mitunter eine gelbliche Farbe zeigt, so kann dieses liegen

a. Im Fällungsmittel. Wenn die Auflösung des kohlensauren Alkali durch Schwefelwasserstoff dunkler wird, so bleibt auch das damit gefällte Oxyd nach dem Glühen besonders an der Oberfläche schwach gelblich. Die Prüfung des Oxydes mit Gallustinktur zeigt dann eine Spur Eisen an.

b. In der Art der Fällung. Blieb etwas unzersetztes schwefelsaures Zinkoxyd im Niederschlage, so bildet sich beim Glühen, wenn etwas organische Substanz gegenwärtig

war, leicht etwas Schwefelzink, das dem Oxyde eine gelbliche Farbe ertheilen kann. Ist ein Ueberschufs von Alkali vorhanden, so geht etwas desselben mit in den Niederschlag ein; das Oxyd wird nach dem Glühen graulich weifs und besitzt nicht die gewöhnliche Lockerheit. Durch Fällen mit kohlensaurem Ammoniak kann man auch ein schönes Zinkoxyd erhalten, nur darf es nicht im Ueberschufs zugesetzt werden, weil das Zinkoxyd dann ebenfalls leicht eine gelbe Farbe annimmt.

Sehr genaue Versuche über die fremden Metalle, welche im Zink vorkommen, hat Jansen angestellt. Zur Abscheidung des Eisens wandte er Chlornatron an. Zu 16 Unzen einer Auflösung, die 1 Unze metallisches Zink enthielt, wurden 2 Drachmen Chlornatronflüssigkeit gesetzt, die 15 Gran eines starken Chlorkalks entsprachen, darnach noch eine halbe Drachme kohlensaures Natron, und das Eisen wurde sogleich vollständig ausgefällt.

Setzt man einer schwefelsauren Zinklösung kohlensaure Magnesia hinzu (1 Th. auf 10 Th. metall. Zink) und digerirt damit, so ergibt sich aus der Analyse des Niederschlages, dafs alle Magnesia aufgelöst und dafür alles Eisen und eine entsprechende Menge Zinkoxyd ausgeschieden ist. Die Zinklösung liefert dann ein eben so schönes Präparat als die mit Chlornatron behandelte. Doch darf man die Auflösung nicht heifs fällen; fällt man aber kalt, so bleibt alle Magnesia in der kohlensauren Flüssigkeit aufgelöst.

Das aus diesen gereinigten Auflösungen dargestellte Zinkoxyd war oberflächlich betrachtet weifs, gegen das kohlensaure Oxyd zeigte es aber deutlich einen gelblichen Schein. Dieses war selbst bei dem der Fall, welches Jansen aus dem krystallisirten schwefelsauren Zinkoxyd-Kali dargestellt hatte.

Um das Kadmium durch Schwefelwasserstoff zu entfernen, ist die Zinkauflösung zuvor zu verdünnen und anzusäuern, um einen Verlust an Zink zu vermeiden. Verdünnt man zu stark, so braucht man grofse Gefäfse. Jansen stellte in dieser Beziehung eine Reihe von Versuchen an, mit einer Zinkauflösung, die in 20 Unzen 10 Drachmen metallisches Zink enthielt. Diese Auflösung mochte nun unverdünnt oder mit 6 — 7 Pfund Wasser verdünnt seyn, ohne oder mit Zusatz von Salzsäure von ¼ — 1 Unze. Das Kadmium wurde durch Schwefelwasserstoff stets vollständig abgeschieden. Es hing allein von einer langsameren oder rascheren Entwichlung des Schwefelwasserstoffgases ab, ob mehr oder weniger Zinkoxyd in den Niederschlag mit eingegangen war.

Rücksichtlich der Ausscheidung der fremden Metalle aus der Zinkauflösung durch Zink versuchte Jansen auch, ob durch Verbindung des Zinks mit einem andern Metalle, die Ausfällung beschleunigt werde. Zu diesen Versuchen diente eine Auflösung, die auf 10 Th. 1 Th. metallisches Zink enthielt, und worin die Einsenkung der Zinkstange und des damit in Berührung gebrachten Metalls so vorgenommen wurde, dafs noch ein Theil der Metalle aus der Flüssigkeit hervorragte. Nach diesen Versuchen stehen die mit dem Zink in Berührung gebrachten Metalle rücksichtlich ihrer Wirkung beim Ausfällen des Kadmiums u. s. w. und der Zinkauflösung in folgender Ordnung: Zink mit Silber, mit Gold, mit Platin, Zink allein, Zink mit Kupfer, welches letztere jedoch durchaus unanwendbar ist.

Wird eine schwefelsaure Zinkauflösung mit 2 Procent schwefelsaurem Mangan versetzt und mit kohlensaur. Natron gefällt, so erhält man ein ziemlich rein gelbes Zinkoxyd, so dafs Jansen vermuthete, der bleibende gelbliche Farbenschein könne von einem Mangangehalte bewirkt werden.

Die sorgfältigste Untersuchung der oben erhaltenen Zinkoxyde zeigte, dafs sich solcher nicht nachweisen liefs.

Da Schindler bei seiner Arbeit über das Zinkoxyd in dem Rückstande von der Auflösung des Zinks in Schwefelsäure Uran entdeckt haben will, so prüfte Jansen einen solchen Rückstand von 8 Pfunden schlesischen Zink. Dieser Rückstand wog 2¼ Unze, war ein schwarzes Pulver, und als Bestandtheile wurden daraus berechnet nach einer sorgfältigen Analyse:

schwefelsaures Bleioxyd	985,77
Kadmiumoxyd	1,88
Kupferoxyd	1,56
Eisenoxyd	16,09
Kohlenzink	4,03
Silicium	13,77
Calcium	2,26
Rückstand von Kieselsand u. Kohle	13,00
	1078,36

Die Gegenwart des Urans ist hiernach problematisch, auch gelang es Jansen nicht, aus irgend einem Zinkoxyde Uran auf die bekannte Weise abzuscheiden. Auch Schwefelzink, Schwefelkadmium und Schwefel liefsen sich in dem Zinkoxyde nicht auffinden, so dafs auch diese an dem gelblichen Farbenschein des auf nassem Wege bereiteten und geglüheten Zinkoxydes nichts beitragen können. Ebenso waren Nickel und Kobalt nicht nachzuweisen. Zumischungen von 2 Procent Kalk und Magnesia beim Glühen heben den gelblichen Farbenschein nicht auf, wohl aber ein Zusatz von 20% Thonerde. Da nun der gelbliche Farbenschein, welchen nach Jansen jedes auf nassem Wege bereitete Zinkoxyd zeigt, nicht von den in dem Zink vorkommenden fremden Metallen herrührt, da deren gänzliche Abwesenheit in dem Zink dargethan wurde, die Meinung, dafs sie von

Digitized by Google

einem Kohlengehalte bewirkt werden könne, durch Brandes widerlegt ist, und ein solches alkalifreies Zinkoxyd nach abermaligem Glühen an Wasser eine Spur schwefelsauren Zink abgibt, so glaubt Jansen, dafs ein Rückhalt des von Schindler aufgeführten achtfach basisch schwefelsauren Zinkoxydes die Ursache der gelben Farbe sey.

Alle Erscheinungen lassen sich hiernach gut erklären. Die Unlöslichkeit jenes basischen Salzes verhindert das Auswaschen desselben aus dem kohlensauren Oxyde, welches sich nur dann bewerkstelligen läfst, wenn durch heftiges Glühen, wobei das Oxyd jenen bleibenden gelblichen Schein annimmt, das basische Salz in Zinkoxyd und neutrales schwefelsaures Salz zerfällt, welches sich auswaschen läfst, während das Oxyd dann eine weifse Farbe annimmt. Diese Ansicht ist um so wahrscheinlicher, da auch das durch Calcination von reinem Zink dargestellte Oxyd von blendend weifser Farbe, nach Auflösen in Säuren, Fällen und Glühen ebenfalls gelb wird *).

Kühnen schliefst aus seinen Versuchen, dafs weder die Gegenwart von basisch schwefelsaurem Zinkoxyde noch die Gegenwart eines fremden Metalls (nach Schindler) den gelblichen Farbenschein bewirke, welcher nach dem Glühen des auf nassem Wege dargestellten Zinkoxydes zurückbleibt, sondern von einer Veränderung des Aggregatzustandes herrühre. Auch Koch fand das beim Verschmelzen zinkhaltiger Erze sublimirte Zinkoxyd krystallisirt und gelblich, auch grünlich gefärbt. Wurde unter andern auf trocknem Wege bereitetes weifses Zinkoxyd in der Schmied-

*) Die Probe des auf nassem Wege dargestellten Zinkoxydes, welche Herr Jansen seiner Abhandlung beigelegt hatte, besafs einen sehr schwachen gelblichen Schein, den man deutlicher bemerkte, wenn man es gegen das durch Calcination bereitete blendend weifse Zinkoxyd hielt. Br.

esse einem so heftigen Feuer ausgesetzt, dafs der Deckel des hessischen Tiegels mit diesem zusammenschmolz, so hatte es nach dem Erkalten dieselbe gelbe Farbe angenommen als das auf nassem Wege durch kohlensaures Natron dargestellte Oxyd.

Die bekannten Methoden zur Reinigung der schwefelsauren Zinkauflösung hat Kühnen geprüft und dabei wesentlich dieselben Resultate erhalten wie Bonnet. Durch Behandeln der Zinkauflösung mit Gallustinktur erhält man ein eisenfreies Präparat, und durch Zusatz von etwas kohlensaurem Natron scheidet sich das Eisen rascher ab. Statt des Chlorkalks gibt er dem Chlorwasser den Vorzug, auf 2 Th. schwefelsauren Zink ist im Durchschnitt 1 Th. Chlorwasser nöthig. Noch zweckmäfsiger aber findet er die Anwendung von *Chlornatron.* Um 2 Pfund schwefelsaures Zink vom Eisen zu befreien, war nur so viel Chlornatron nöthig als 10 Gran guter Chlorkalk liefern. Diese gereinigte Auflösung wird mit kohlensaurem Natron kalt gefällt, der Niederschlag unter Zusatz von kohlensaurem Natron ¾ Stunden lang gekocht, ausgesüfst, wozu man sich der Realschen Presse bedienen kann, und nach dem Trocknen geglühet. Diese Methode wird in pharmaceutischer Hinsicht völlig ausreichend seyn, vorzüglich wenn das Oxyd nach dem Glühen nochmals ausgesüfst wird.

Sander hat diesen Gegenstand einer sorgfältigen Untersuchung unterworfen. Nach seinen Erfahrungen wird reinstes Zinkoxyd von blendend weifser Farbe beim Erhitzen zwar citrongelb, nach dem Erkalten aber wieder völlig weifs, *es mag auf nassem oder auf trocknem Wege dargestellt seyn.* Durch zu starkes und zu anhaltendes Glühen büfst es nur zum geringen Theil seine lockere Beschaffenheit ein.

Man hielt eine Zinkauflösung, die durch Schwefelwasserstoff und Galläpfeltinctur nicht mehr gefällt wurde, für rein,

und übersah das Mangan, dessen Oxyde der weifsen Farbe des Zinkoxydes so nachtheilig sind, Uran und das von Schindler vermuthete neue Metall, so wie Vanadin (da Professor Schweigger-Seidel in seinem Jahrbuche, LXII 124, äufsert, dafs dieses vielleicht die gelbliche Farbe manches Zinkoxydes bewirken könne) konnte Sander im Zink nicht finden.

Unter den verschiedenen Methoden, reines Zinkoxyd auf nassem Wege zu bereiten, gibt Sander denen den Vorzug, nach welchen die Auflösung des Zinks in Schwefelsäure erst mit Schwefelwasserstoff und dann mit Chlorgas behandelt wird.

Auch Schwake erklärt sich nach seinen Versuchen dahin, dafs wenn Zinkoxyd nach dem Glühen gelblich bleibe, dieses lediglich von fremden Beimischungen herrühre. Schwake liefs in den Ofen einer Glashütte chemisch reines Zinkoxyd, das mit ⅛ Kohle gemengt war, in verschlossenen Tiegeln reduciren; das Metall zeigte sich bis auf etwas beigemengte Kohle völlig rein. Aus diesem Metall wurde Zinkoxyd auf nassem wie auf trocknem Wege bereitet; beide Oxyde liefs man zwei Stunden lang rothglühen. Die während des Glühens erhaltene gelbe Farbe ging nach dem Erkalten bei beiden in blendend Weifs über.

Sowohl nach Hermanns als nach Dulks Methode erhielt Schwake ein reines Zinkoxyd. Für die pharmaceutische Praxis gibt er indefs dem Verfahren, Zinkoxyd auf trockenem Wege aus gereinigtem schwefelsaurem Zink darzustellen den Vorzug. Beim Reinigen des Zinks mit Schwefel, wozu nach Schwacke ein Zusatz von Fett nichts nützt, ist zwar der Eisengehalt nicht absolut zu entfernen. Je besser man indefs die schmelzende Masse mit Holzstäben gut umrührt, um so reiner erhält man den Zink. Bei der Oxydirung mufs man das Oxyd bekanntlich nicht zu früh von

Digitized by Google

der schmelzenden Masse abnehmen; wird es dann vorsichtig geschlämmt und getrocknet, so erhält man ein Oxyd, welches in pharmaceutischer Hinsicht allen Anforderungen entspricht und eine vorzügliche Weifse besitzt. Dafs Schindler der Lana philosophica die rein weifse Farbe abspricht, ist unerklärlich. Die Klagen über ein gelblich bleibendes Oxyd werden am meisten da entstehen, wo man das Oxyd auf nassem Wege bereitet; würde es überall auf trocknem Wege dargestellt, so würden diese Klagen sich verringern und gänzlich verschwinden.

Was die Reinigung des Zinks auf trocknem Wege und die Darstellung eines reinen Zinkmetalls betrifft, so ist, bemerkt Bonnet, die Destillation des Zinks eher für Hüttenwerke als für pharmaceutische Laboratorien geeignet. Man erhält aber das Zink dadurch nicht frei von ihm beigemengten flüchtigen Metallen. Durch Schmelzen des Zinks, auch des ostindischen, mit einem mehrmals wiederholten Zusatz von Schwefel erhält man ein Metall, welches noch Spuren von Blei und Eisen zu erkennen gibt. Das Ansehen des aus so weit gereinigtem ostindischem Zink durch Calcination dargestellten Oxydes ist indefs nie so schön, wie das auf nassem Wege aus reinen Zinkauflösungen erhaltene.

Jansen erhielt mit dem mit Schwefel oder durch Destillation gereinigten Zink auf trocknem Wege ebenfalls kein völlig weifses Zinkoxyd. 1 Pfund Zink wurde mit 1 ½ Unzen Schwefelkali und 1 Unze Schwefel gemengt, in der Erwartung die entstehenden Schwefelmetalle durch das Schwefelkali zu fixiren. Das Destillat wurde in 3 Portionen aufgefangen, in allen war Blei und Eisen zu erkennen, Kadmium aber nur in der ersten. Unter einer leichten Explosion bildete sich anfangs Schwefelzink, der in der Retorte zurückbleibt. Das Destillat betrug 12 Unzen.

8 Unzen reines Zinkoxyd mengte Jansen mit 1 Unze

Digitized by Google

Kienruſs und brachte das Gemenge in eine irdene Retorte, an deren Hals ein hessischer Tiegel mit Lehm angekittet war. Als nach einiger Zeit der Tiegel weggenommen wurde, war nur wenig Zink übergegangen, weil der Hals der Retorte sich verstopft hatte. Beim Durchstoſsen des vorsitzenden Zinks flossen noch ungefähr 1½ Unzen ab. Die Retorte war leider gerissen, doch entschädigte ein nicht uninteressanter Fund für die geringe Ausbeute. Es hatte sich nämlich durch den Riſs an die Aufsenwände ein schöner Zinkspath angelegt, in rhombischen Säulen und in trauben- und blasenförmigen Stücken, vielleicht das von Koch beobachtete Zinkoxyd (Gmelins Handb. I 1017). Die Auflösung dieses Zinks war völlig rein, wie die des durch Schwefelwasserstoff und Chlornatron gereinigten gewöhnlichen Zinks. Das aus der Auflösung dieses destillirten Zinks auf nassem Wege dargestellte Oxyd behielt aber den schon oben von Jansen bemerkten gelblichen Schein, während durch Calciniren dieses Metalls ein blendend weiſses Oxyd erhalten wurde, das einzige *völlig weiſse* Zinkoxyd, welches Jansen erhalten konnte.

Gewiſs würde es auf den Zinkhütten in Schlesien ein Leichtes seyn, ein aus völlig gereinigten Zinklösungen dargestelltes Zinkoxyd mit Kohle im Groſsen zu reduciren, und das Metall nach vorherigem Umschmelzen in Schmelztiegeln (nicht in eisernen Kesseln) in den Handel zu liefern, woraus denn mit Leichtigkeit auf trocknem Wege ein reines und weiſses Zinkoxyd dargestellt werden könnte.

Kühnen ist nach seinen Versuchen derselben Meinung, weder wiederholte Destillationen noch die Behandlung mit Schwefel lieferten aus dem gewöhnlichen Zink ein chemisch reines Metall, sondern nur die Reduction aus reinem Oxyde in einem angemessenen Apparate. Auf den Zinkwerken könnte man die geröstete Blende mit salzsaurer Kalksolution

auslaugen, das entstandene salzsaure Zink vom Gypse, Schwefelzink u. s. w. trennen, mit Zinkplatten zur Abscheidung des fremden Metalls in Berührung lassen, filtriren und mit Aetzkalk zersetzen, wobei der salzsaure Kalk zur neuen Arbeit wieder gewonnen würde, und dann in einem geeigneten Apparate reduciren und destilliren.

Auch Sander fand, dafs weder die Destillation des gemeinen Zinks, noch die Behandlung desselben mit Schwefel und Talg ein reines Zink liefere, das letzte Verfahren überhaupt das schlechteste sey, und sich dabei auch viel Schwefelzink bilde. Ein reines Oxyd läfst sich nach ihm ebenfalls nur durch Reduction des reinen Oxydes darstellen, und das reducirte Metall mufs zweimal destillirt werden, da es bei der ersten Destillation immer kohlenhaltig ist. Dieselben Schlufsfolgen zieht Schwake aus seinen Versuchen, so wie auch Laux und Fischer.

Ueber Bereitung des Calomels auf nassem Wege

von

Dr. Theodor Wilhelm Christian Martius,
Apotheker in Erlangen.

Die gebräuchlichste Methode, dieses Mercurialpräparat auf trockenem Wege zu bereiten, hat das Unangenehme, dafs der erhaltene feste Sublimat erst mühsam präparirt werden mufs, wobei eine Verunreinigung mit Staub, Kalk u. s. w. nicht zu vermeiden ist.

Um diesen Uebelständen zu begegnen, schlug Javel [1]) vor, den sublimirenden Calomel in kochendes Wasser zu leiten; Henry [2]) änderte diese Methode dahin ab, dafs er suchte, die sublimirenden Calomeldämpfe mit Wasserdämpfen in Berührung zu bringen; allein Raab [3]) zeigte, dafs dieses Verfahren nicht so leicht gelingt, als man allgemein glaubt, was bei der Eigenthümlichkeit des versüfsten Quecksilbers, sich gern zu verdichten, und bei der Schwierigkeit zu sublimiren leicht zu erklären ist. Auch hat man gefürchtet, dafs der sublimirte Calomel öfters mit Aetz-Sublimat verunreinigt vorkommen könne, und ob dies gleichwohl schwer zu glauben ist, so hat Baumé [4]) doch gezeigt, dafs es stattfindet. Deswegen soll man das feingeriebene Präparat zur Entfernung des Sublimats mit Salmiakwasser kochen. Diese Reinigungs-Methode gab Pfaff [5]) Veranlassung zu Versuchen, und er fand, dafs 200 Gran Salmiak, wenn sie mit 100 Gran Calomel gekocht werden, 19 Gran des Letzteren auflösen, eine Beobachtung, die früher schon von Pettenkofer [6]) gemacht worden war, dessen Resultate wenig von denen Pfaffs abweichen, da er in einem ähnlichen Verhältnisse und auf dieselbe Art arbeitete wie dieser. Allein es ist nur zu beachten, dafs wohl die wenigsten Apotheker den sublimirten feingeriebenen Calomel, *kochend mit Salmiak,* behandeln, und dafs nie ein solches Uebermafs von Salmiak angewendet wird, um den Calomel seines etwaigen Sublimat-Gehaltes zu berauben, als Pfaff angibt.

Ich habe mich recht oft einer kalten wässrigen Salmiak-

---

1) Brandes Archiv Band V Seite 39.
2) Repertorium von Buchner Band XV Seite 115.
3) Repertorium von Buchner Band XV Seite 118.
4) Hamburgisches Magazin Band XIV Seite 291.
5) Schweigger Journal Band XV Seite 100.
6) Repertorium von Buchner Band III Seite 38.

auflösung zur Reinigung des feingeriebenen sublimirten Calomels bedient; allein mein Verfahren bestand darin, dafs ich den auf einem ausgespannten mit Fliefspapier belegten Colatorium befindlichen Calomel mit einer kalten filtrirten wässrigen Auflösung des Salmiaks übergofs. Gewöhnlich wurden auf 12 Unzen Calomel 2 bis 3 Drachmen Salmiak genommen, die in 2 Pf. Wasser gelöset wurden. Die zuerst ablaufende Flüssigkeit wurde zurückgegossen, nochmals aufgegeben, und dann der Calomel so lange mit destillirtem kaltem Wasser ausgewaschen, bis die Abwaschflüssigkeit Silbersalze nicht mehr trübte. Niemals konnte ich durch eines der geeigneten Reagentien in der ablaufenden Flüssigkeit eine Spur von Sublimat entdecken. Angenommen auch, dafs ein Pfund in Arbeit genommener Calomel 2 Drachmen Aetz-Sublimat enthielte, so genügt die angeführte Menge Salmiaks hinlänglich, um diese schädliche und gefürchtete Beimischung zu entfernen. Dulk [7]) verwirft das Auswaschen mit Salmiakwasser ganz und gar, nichts desto weniger dürfte es doch nicht so zweckwidrig seyn, dem kalten Abwaschwasser Salmiak zuzusetzen, wie Geiger [8]) sagt, welcher fürchtet, dafs sich bei dieser Manipulation Sublimat erzeugt, was jedoch nur dann erfolgen wird, wenn die Auswaschung kochend geschieht. Bei der Auflösbarkeit des Alembrothsalzes dürfte jedoch dieses Verfahren auch ganz unnöthig seyn. Leicht mag es geschehen, dafs wenn man eine doppelte Menge Salmiak zur kalten Auswaschung eines Theiles Calomels verwendet, allein grofs wird die Menge gewifs nie seyn.

Vor einigen Jahren hat Oswald [9]), der seine Versuche in einem andern Verhältnisse wie Pfaff anstellte, die Wahrheit der von mir gemachten Beobachtungen bestätigt und

---

7) Pharmacopoea borussica Band II Seite 445.
8) Geigers Handbuch der Pharmacie Zweite Auflage Seite 630.
9) Taschenbuch für Scheidekünstler 1828 Seite 24.

Digitized by Google

gefunden, dafs wenn 60 Theile Calomel und 1 Theil Salmiak einige Stunden lang gekocht werden, kaum bemerkbare Spuren von Sublimat in der abfiltrirten Flüssigkeit entdeckt werden konnten, und dafs *kalt* beide Substanden mit Wasser angerührt bei gewöhnlicher Temperatur auf einander nicht wirken. Die Mühe des Präparirens und Schlemmens bei dem sublimirten Calomel, wobei man selbst bei der gröfsten Vorsicht einer Verunreinigung mit Staub und Kalk aus der Reibschaale nicht entgeht, ist auch wohl sehr in Betracht zu ziehen.

Das Feinreiben des Calomels in Serpentinschaalen zu bewerkstelligen, was Oswald [10]) gethan hat, ist auf keinen Fall zu empfehlen, da bei der Weichheit des Materials eine sehr beträchtliche Verunreinigung stattfinden mufs. Selbst in einer sehr dichten Marmorschaale präparirter Calomel zeigt Spuren von Kalk, wenn man das getrocknete Präparat mit Essigsäure digerirt und dann mit kleesaurem Kali reagirt.

Achat- oder Porphyr-Reibschalen sind wohl die zweckmäfsigsten, allein kaum von der Gröfse zu erhalten, um bedeutendere Menge sublimirten Calomels mit einem Male behandeln zu können. Deswegen verdient die von Scheele [11]), später von Buchholz [12]) und vor wenigen Jahren von Geiger [13]) verbesserte Methode, den Calomel auf nassem Wege zu bereiten, wohl Beachtung, die bekanntlich darin besteht, dafs eine salpetersaure Quecksilberoxydulauflösung mit Kochsalz niedergeschlagen wird. Neuerlichst empfiehlt Kosthals [14]) die Quecksilberauflösung mit salzsaurem Kalk

---

10) Taschenbuch für Scheidekünstler 1828 Seite 28.
11) Scheele sämmtliche Schriften Band II Seite 163.
12) Trommsdorff Journal Band IX St. 1 Seite 65 und Band XIV. St. 2 Seite 120.
13) Repertorium von Buchner Band XI Seite 58.
14) Meylinks Bibliothek Band V Seite 155.

Digitized by Google

niederzuschlagen, was jedoch wohl nur in wissenschaftlicher Beziehung von Interesse ist. Dulk [15]) so wie auch Oswald [16]) sprechen davon, dafs der auf nassem Wege bereitete Calomel eine heftigere Wirkung äufsere, als wenn er auf dem Präparirstein fein gerieben worden sey, allein ich frage, welcher von den beiden angeführten Herren direkte Versuche anstellen liefs. Obschon auf mein bittliches Verlangen eine bedeutende Menge Versuche mit auf nassem Wege bereitetem Calomel in dem hiesigen klinischen Institute von dem Herrn Direktor Professor D. Jaeger angestellt wurden, so hat doch in keinem Fall dieses Präparat energischere oder kräftigere Wirkung gezeigt. Dies ist ein Factum, welches die Angaben der verehrten beiden Herren Collegen entkräftigen wird.

Ein sehr zu berücksichtigender und allgemein empfohlener Umstand bei Bereitung des Calomels auf nassem Wege ist, dafs eine blos salpetersaure quecksilberoxydulhaltige Auflösung zur Niederschlagung verwendet wird [17]), um einer Verunreinigung mit basisch salpetersaurem Quecksilberoxyde zu begegnen, die sich jedoch nach Bucholz [18]) nur bei sehr unachtsamer Manipulation ereignen wird.

Die Bereitung einer solchen reinen salpetersauren Quecksilberoxydullösung im Grofsen ist immer mit einigen Schwierigkeiten verknüpft, und ich bediene mich schon seit einigen Jahren eines Verfahrens den Calomel auf nassem Wege zu bereiten, welches ich der Prüfung meiner geehrten Herren Collegen unterwerfe.

Es besteht in Folgendem:

Eine gewöhnliche salpetersaure Quecksilberauflösung,

---

15) Pharmacopoea borussica Band II Seite 446.
16) Taschenbuch für Scheidekünstler 1828 Seite 29.
17) Repertorium von Buchner Band XI Seite 72.
18) Taschenbuch für Scheidekünstler 1807 Seite 75.

welche ich entweder dadurch bereite, dafs ich viel Quecksilber mit verdünnter Salpetersäure übergiefse zum Kochen erhitze, oder dafs ich viel Quecksilber mit verdünnter Salpetersäure koche und unter öfterm Umschütteln einige Monate lang über einem Ueberschufs von metallischem Quecksilber stehen lasse. Eine solche salpetersaure Quecksilberauflösung verdünne ich mit viel destillirtem Wasser, wobei nie etwas basisch salpetersaures Quecksilber ausgeschieden wurde, filtrire und schlage sie nun nicht mit Kochsalz, sondern mit einer filtrirten wässrigen Salmiakauflösung nieder. Es entsteht auf der Stelle ein sehr häufiger weifser Niederschlag, doch wird Salmiaklösung im Ueberschufs zugesetzt, und auf schickliche Weise ausgewaschen; nach dem Trocknen wird ganz vortrefflicher höchst fein vertheilter Calomel erhalten. Einige Male beobachtete ich das Freiwerden von salpetriger Säure, welche durch Geruch und Farbe zu erkennen war; es trat dies vorzüglich dann ein, wenn die salpetersaure Quecksilberlösung stark sauer war und viel Quecksilberoxydulsalz enthielt. Aehnliches beobachtete auch Bucholz [19].

Aus der erst abgelaufenen Flüssigkeit kann durch Zusatz von kohlensaurem Natron noch weifser Präcipitat niedergeschlagen werden, weil in beiden oben angegebenen Fällen die Quecksilberlösung stets mehr oder weniger salpetersaures Quecksilberoxyd enthält. War die Quecksilberlösung sauer, so war die Ausbeute an weifsem Präcipitat stets gröfser, indem sich in diesem Falle mehr salzsaures Quecksilberoxydammoniak gebildet hatte. Das salpetersaure Quecksilberoxyd gibt mit Salmiak eine sehr leicht lösliche Trippelverbindung, und deswegen wird auch der auf diese Art bereitete Calomel nie mit basisch-salpetersaurem Mercuroxyd verunreinigt seyn.

19) Trommsdorff Journal Band XXI St. 2 Seite 107.

Digitized by Google

Aus dem Angeführten ist ersichtlich, dafs diese Methode Vorzüge vor allen bis jetzt bekannten Bereitungsarten des Calomels auf nassem Wege hat, die darin bestehen,

1) dafs es ganz gleichgültig ist, ob die zur Niederschlagung bestimmte salpetersaure Quecksilberauflösung viel oder wenig Quecksilberoxydulsalz enthält, da auf der gröfsern oder geringern Menge des darin befindlichen Oxydulsalzes nur die gröfsere oder geringere Ausbeute an Calomel beruht;

2) dafs dadurch die Darstellung einer reinen salpetersauren Quecksilberoxydulauflösung unnöthig wird;

3) dafs aus der dabei gewonnenen Abwaschflüssigkeit durch Zusatz von kohlensaurem Natron oder Kali weifser Präcipitat gewonnen werden kann;

4) dafs das erhaltene Präparat frei von jeder Verunreinigung ist, welcher der durch Präpariren bereitete Calomel stets unterworfen seyn wird, und dafs

5) das erhaltene Produkt in Bezug auf Reinheit, Schönheit und Güte auch gar nichts zu wünschen übrig läfst. Schon im Jahre 1825 habe ich mit einem meiner fleifsigsten Schüler, Herrn Apotheker Sauber in Rothenburg an der Tauber, das auf die von mir beschriebene Art gewonnene Produkt vielfach untersucht, allein auf keine Weise konnte nur die geringste Spur irgend einer Verunreinigung entdeckt werden; chemisch war ebenfalls kein Unterschied zu bemerken, nur mufs das Präparat *gut*, und mit kaltem Wasser lange ausgewaschen werden, ein zu beherzigender Umstand.

Anführen mufs ich noch, dafs der nach meiner Angabe aus einer concentrirten Auflösung bereitete Calomel einmal ein festes bröckliches Ansehen hatte, auch getrocknet etwas schwerer zu reiben war, ohne jedoch durch starkes Pressen nach Stehle [20]) dem durch Sublimation erhaltenen Calomel ähnlich zu werden.

20) Magazin für Pharmacie Band XVII Seite 59.

Uebrigens ist früher schon von Geiger [21]), dann von Trautwein [22]), Guibourt [23]), Zaboada, Vogel, Gruner und neuerlichst von Schweinsberg [24]) die Identität des auf nassem und trocknem Wege bereiteten Calomels dargethan worden, so dafs wohl kein Zweifel über die gleichartige chemische Constitution beider Produkte mehr stattfinden kann.

Was die medicinische Anwendung des auf die angegebene Weise gewonnenen Präparates anbelangt, so beweisen die früher angeführten Versuche zur Genüge, dafs seine Wirksamkeit der des präparirten durch Sublimation gewonnenen Calomels nicht nachsteht, so wie auch bei einer nur etwas sorgfältigen Arbeit eine gefährliche Beimischung nicht stattfinden kann. Im Gegentheil ist eher von dem durch Sublimation und durch Feinreiben bereiteten Calomel eine unsichere Wirkung zu vermuthen, da das Prapariren ja ganz in der Willkühr des Apothekers steht. Auf dieselbe Weise äufsert sich auch Jung [25]), der bei dem Gebrauch des auf nassem Wege bereiteten Calomels nie eine schlimme Wirkung beobachtete und am angeführten Ort sein Verfahren beschreibt; er läfst mit Kochsalzlösung niederschlagen. Ueberhaupt haben wir ja kein Bestimmungsmittel für die Feinheit eines Pulvers; dem einen scheint etwas fein, was der andere noch nicht dafür erkennt, und da wir keine Gränze kennen, in dem gegebenen Falle die Feinheit des präparirten Calomels zu messen, so dürfte die Anwendung des durch Niederschlagung gewonnenen Calomels eher einen Vorzug haben, weil das Präparat stets dieselbe Feinheit zeigen wird.

---

21) Repertorium von Buchner Band XI Seite 76.
22) » » » » XII » 158.
23) Trommsdorff N. Journal Band XX St. 1 Seite 230.
24) Magazin für Pharmacie Band XXVII Seite 241.
25) Trommsdorff Neues Journal Band XXII Stück 1 Seite 62.

Digitized by Google

Durch Schlemmen könnte präparirter Calomel wohl höchst fein erhalten werden, jedoch hat bis jetzt noch keine Pharmacopöe dies zu thun befohlen.

Es würde mich sehr freuen, wenn mehrere meiner Herren Collegen diese Methode einer genauern Prüfung unterwerfen und ihre Resultate in dieser Zeitschrift mittheilen würden. Herr College Trautwein in Nürnberg, der gegen mich äufserte, dafs der so gewonnene Calomel wohl eine Trippelverbindung mit Ammoniak seyn könnte, hat bei sorgfältiger Untersuchung jedoch keine Spur des fraglichen Stoffes entdecken können.

Schliefslich möchten hier noch einige Versuche ein Plätzchen finden, die ich mit Calomel auf nassem und trocknem Wege bereitet, so wie mit Sublimat anstellte und die einige merkwürdige Erscheinungen zeigen. Guibourt [26]) hat schon bemerkt, dafs niedergeschlagener Calomel, wenn man ihn in einer Glasröhre sublimirt, wenig das Lakmus röthenden Dunst gibt; ich fand, dafs wenn ein Stückchen durch Sublimation *erhaltener* Calomel, aufs Neue in einem Glasröhrchen gegeben wird, der aufsteigende Sublimat das Lakmuspapier röthet; dasselbe geschieht, wenn das Stückchen schon geglüht ist, und auch dann wenn die Röhre, in welcher die Sublimation erfolgt, vorher stark erwärmt ist.

Sublimat verhält sich ebenso.

Die Ursache, warum bei dem auf nassem Wege erhaltenen Calomel die Erscheinung Lakmuspapier zu röthen schneller eintritt, rührt wohl daher, dafs der fein vertheilte Calomel weit leichter und früher sublimirt, als der in Stükken befindliche durch Sublimation gewonnene; vielleicht enthält der erstere auch etwas hygrometrisches Wasser, welches die Erscheinung begünstigt. Es scheint hier eine theilweise Zersetzung der beiden Chloride stattzufinden; auch

26) Trommsdorff Neues Journal Band XX Stück Seite 225.

wäre es möglich, dafs wenig beigemischte organische Stoffe etwas Calomel zerlegen, wodurch Salzsäure frei wird, während das reducirte Quecksilber den Sublimat mehr oder weniger färbt. Vielleicht könnte auch die geringe Menge Feuchtigkeit der Atmosphäre eine Zerlegung bewirken.

Ueber Jodäther

von

James F. W. Johnston.

(The Lond. and Edinb. philos. Magaz. and Journ. of Science. 1833. II. 415.)

Wenn man in heifse Salpetersäure, die in einer geräumigen Flasche sich befindet, eine gesättigte Auflösung von Jod in Alkohol bringt, so findet eine heftige Wirkung statt, mit Entwicklung von Salpeteräther, Essigsäure, und Salpetergas, und die Farbe der Jodauflösung verschwindet. Wenn die Hitze nachläfst und so lange festes Jod zugesetzt wird als die Wirkung noch stattfindet und die Farbe verschwindet, so setzt sich beim Erkalten eine durchscheinende gelbliche ölähnliche Flüssigkeit ab, die schwerer ist als Wasser und folgende Eigenschaften zeigt;

1. Sie hat einen starken durchdringenden Geruch, der sehr verschieden ist von dem des Hydriodäthers nach Gay-Lussac und einen anhaltenden brennenden Geschmack.

2. Wenn sie frei von Jodüberschufs ist, hat sie eine sehr blasse gelbe Farbe; eine geringe Erwärmung reicht jedoch hin sie zu entfärben, wobei eine theilweise Zersetzung entsteht.

3. Sie ist nicht leicht entzündlich und kann nicht ohne Zersetzung verflüchtigt werden. Durch das Licht und die

Wärme der Sonne wird sie in verschlossenen Gefäfsen zersetzt; sie entfärbt sich und setzt Jod in regelmäfsigen Krystallen ab. Beim Aufbewahren in der sauren Flüssigkeit, worin sie gebildet wurde, bleibt sie eine ziemliche Zeit farblos. Beim freiwilligen Verdampfen an der Luft wird sie entfärbt und verschwindet sehr langsam. Auf der Hand verflüchtigt sie sich schnell und hinterläfst einen Fleck wie von Jod.

4. Ihr specif. Gewicht ist bei 60° F. ohngefähr 1,34.

5. Ihr Siedepunkt ist höher als 230° F. Beim allmäligen Erhitzen, in einer kleinen Retorte geht zuerst eine ätherisch riechende farblose Flüssigkeit über, bei 160° F.; der Aether in der Retorte verdickt sich und wird dunkel gefärbt. Bei 380° F. geht diese gefärbte Flüssigkeit sehr langsam in rothbraunen Dämpfen über, welche sich im Retortenhalse zu einem braunen festen Körper condensiren, der hauptsächlich aus Jod besteht. Beim Erhitzen über einer Spirituslampe ist die Destillation und Zersetzung weit rascher; es entwickeln sich viele Joddämpfe und es bleibt eine etwas glänzende Kohle zurück, die in der Lichtflamme langsam verzehrt wird. Die klare Flüssigkeit, welche bei einer mäfsigen Hitze überdestillirt, röthet Lakmus, scheidet aber nach Zumischung von Wasser keinen Aether ab.

Wenn man bei der Bereitung dieses Aethers fortfährt zu erhitzen, nachdem das Jod verschwunden ist, und ohne wieder neues zuzusetzen, so wird der durch die saure Flüssigkeit in Auflösung gehaltene Aether zersetzt, die Flüssigkeit wird gefärbt, Jod abgeschieden und verflüchtigt und ölbildendes Gas ausgegeben. Macht man den Versuch in einer tubulirten Retorte, so condensirt sich das Jod im Retortenhalse und im Recipienten und wird nach und nach in Faraday's Kohlenwasserstoff-Jodid verwandelt, welches in

1 — 3 Zoll langen Prismen krystallisirt oder eine das Innere des Halses bekleidende Masse bildet.

6. Sie löst sich leicht in Alkohol und Aether, es entsteht eine farblose Auflösung, aus welcher Wasser einen grofsen Theil, aber braun gefärbt, niederschlägt. Durch Destilliren der alkoholischen Auflösung erhält man eine farblose neutrale Flüssigkeit, welche durch Wasser nicht getrübt wird, nach Vermischen mit kaustischem Kali ans Licht gestellt aber eine braune Farbe annimmt, ein Zeichen, dafs sie Jod enthält. In der Retorte bleibt eine braune Flüssigkeit zurück. Aether mischt sich damit in allen Verhältnissen und durch Schütteln damit kann man sie von der sauren Flüssigkeit trennen, in welcher sie gebildet wurde. Er kann daher mit Vortheil bei der Bereitung des Jodäthers angewandt werden, da es leicht ist, das Ganze durch Wasser ohne Zersetzung zu scheiden.

In Wasser löst sich der Jodäther in sehr geringer Menge. Wird der gelbe Aether damit gewaschen, so nimmt er an Menge ab, wird weniger flüssig und zuletzt dunkelrothbraun gefärbt. Die wässrige Lösung ist farblos und schwach sauer, welches wahrscheinlich von etwas Jod- und Hydriodsäure herrührt.

7. Schwefelsäure zersetzt diesen Aether in der Kälte, er wird dunkelbraun, beim Erhitzen schwarz unter Entwicklung von Joddämpfen. Auch condensirsn sich einige kleine gelbliche Prismen im obern Theile der Röhre, die wahrscheinlich Kohlenwasserstoff-Jodid (Aetherin-Jodid) sind. Auf Salzsäure schwimmt er unverändert, da aber die leichtern Theile verdunsten oder aufgelöst werden, so wird er nach und nach braun und dick und sinkt zu Boden. Salpetersäure wirkt in der Kälte nicht darauf. Die saure Auflösung, in welcher er gebildet wurde, hält ihn nur so lange aufgelöst, bis sie erkaltet; ist er einmal durch Erkalten ab-

geschieden, so kann er durch nachheriges Erwärmen nicht wieder aufgelöst werden.

8. Wird Chlor über den Jodäther geleitet, so bildet sich Salzsäure und der Aether wird roth, doch scheint er nicht gänzlich zersetzt zu werden, denn wenn er nach einer langen Einwirkung einer Chlor-Atmosphäre etwas erhitzt wird, so gibt er Chlor und salzsaure Dämpfe aus und sinkt dem Ansehen nach unverändert, bis auf die Farbe, im Wasser zu Boden.

9. Wenn der Aether von der sauren Flüssigkeit, in welcher er gebildet wurde, befreiet worden ist, röthet er Lackmus und wegen der Leichtigkeit, mit welcher er durch Wasser, kaustische und kohlensaure Alkalien entfärbt und theilweise zersetzt wird und der Unmöglichkeit wegen, ihn destilliren zu können, habe ich ihn noch nicht in reinem Zustande erhalten können, in welchem er, wenigstens an der Luft, diese Eigenschaft nicht in einem schwachen Grade gezeigt hätte. Eine schwache Auflösung von kaustischem Kali oder Natron wirkt darauf wie Wasser, entfärbend und volumsvermindernd; aber nach Entfernen des Alkalis durch Waschen mit Wasser röthet er wieder schwach das Lakmuspapier. Dieses rührt, wie ich glaube, von einer partiellen Zersetzung her. Eine concentrirte Lösung von kaustischem Kali wirkt darauf unter Entbindung von Wärme und etwas Gas; sie färbt sich roth, und der Aether hat an Volum abgenommen und ist fast farblos geworden. Wird er mit Wasser geschüttelt, so wird er wieder gefärbt und röthet Lakmus. Durch Behandeln mit einer hinreichenden Menge kaustischem Kali scheint er, wie der Salzäther, nach und nach in ein farbloses Oel zersetzt zu werden, welches nur noch Kohlenstoff und Wasserstoff enthält. Wird die alkalische Auflösung zur Trockne verdunstet, so gibt das rückständige Salz keine Spur von Jodsäure; sie schlägt Blei mit der

Digitized by Google

bekannten gelben Farbe nieder, präcipitirt aber nicht salzsauren Baryt; Salpetersäure scheidet aus der Auflösung Jod ab.

Nach Behandlung mit concentrirter Kalilösung wird der Aether von Kalium wenig angegriffen; es entwickeln sich einige Gasblasen und die Flüssigkeit wird etwas bräunlich. Wenn Kalium aber vor der genannten Behandlung mit dem Aether in Berührung kommt, so entsteht eine lebhafte Einwirkung; es bilden sich Aether und ein Jodid, und Kohle bleibt zurück.

11. Trockner Phosphor bringt eine lebhafte Einwirkung hervor, es entbindet sich viel Wärme und es entsteht Phosphorjodid. Dasselbe findet unter Wasser statt, und die überstehende Flüssigkeit enthält dann Jodwasserstoffsäure, woraus Salpetersäure das Jod niederschlägt.

Schwefel hat darauf keine Wirkung.

12. Quecksilber wirkt in der Kälte nicht darauf; der Aether wird nur durch partielle Zersetzung entfärbt, indem das Quecksilber das freie Jod wegnimmt, welches die Farbe bewirkte. Bei geringem Erhitzen bildet sich auf dem Quecksilber eine grüne Haut und die Farbe des Aethers verschwindet. Diese grüne Haut wird nach dem Trocknen und Erhitzen roth, zum Zeichen, dafs sich etwas Jodid gebildet hat. Die Zersetzung ist aber der Wirkung der Wärme und nicht dem Quecksilber zuzuschreiben.

Man kann diesen Aether auch darstellen, wenn man statt des Alkohols Schwefeläther nimmt. Nach Aufhören der heftigen Einwirkung stellt man die Flasche einige Tage lang in die Sonne und setzt etwas mehr Jod zu, so wie die Farbe allmälig verschwindet. Durch Schütteln mit einem Zusatz von Schwefeläther erhält man eine Auflösung des Jodäthers in gewöhnlichem Aether, die auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmt.

Die nach dem ersten Verfahren über dem Jodäther ste-

hende saure Flüssigkeit hält viel Jod aufgelöst, theils im Zustande des Aethers, theils wahrscheinlich als Faradays Aetherinjodid und theils als Serullas's Kohlenstoffperjodid. Der Aether wird durch Absetzen und Erkalten nicht völlig abgeschieden; durch Zusatz von Wasser wird noch ein Theil abgesondert, und nachher noch ein anderer Theil durch Sättigen mit reinem Alkali, obgleich in beiden Fällen etwas gefärbt. Durch Schütteln mit Schwefeläther ist die Abscheidung am vollkommensten. Wenn man die überstehende saure Flüssigkeit mit Natron sättigt, so wird sie dunkel gefärbt und nimmt durch Verdunsten eine extractartige Consistenz an, krystallisirt aber nicht. Die dunkle Farbe kann nicht allein von freiem Jod herrühren, denn sie verschwindet nicht an der Luft, auch nicht durch Hitze, sondern mufs von Kohlenstoff herrühren, in einem eigenthümlichen Verbindungszustande mit dem Jod, oder als Ulmin- oder Azulminsäure. Nach Verdunsten zur Syrupsconsistenz und Vermischen mit kaltem Wasser wird eine kohlige Materie abgeschieden, welche in heifsem Wasser löslich ist; Bleisalze schlagen aus dieser Auflösung ein gelbes Jodid nieder. Durch Alkohol läfst sich das Jod von dieser kohligen Materie nicht trennen; durch Erhitzen über einer Spirituslampe wird es aber verflüchtigt und es bleibt eine schwammige Kohle zurück.

Wenn die saure Flüssigkeit verdünnt und mit Ammoniak übersättigt wird, so entsteht ein gelber Niederschlag. Dieser ist Serullas's Carbon-Perjodid. Dasselbe bildet sich auch zuweilen bei Zersetzung des Aethers mit trocknem kaustischem Kali. Aus der filtrirten ammoniakalischen Auflösung wird durch Salpetersäure Jod abgeschieden und durch Verdunsten wird sie, wie oben angeführt, dunkel gefärbt. Die gesättigte obenaufschwimmende Flüssigkeit wird durch Baryumchlorid nicht gefällt.

Die wahre Constitution dieser interessanten Verbindung

Digitized by Google

ist schwer zu bestimmen. Nach der Art ihrer Bildung durch Salpetersäure sollte man geneigt seyn, Sauerstoff darin anzunehmen, auf der andern Seite dürften ihre Eigenschaften und die Abwesenheit der Jodsäure das Gegentheil zeigen; weder in der kaustischen Kalilösung, durch welche sie zersetzt wurde, noch in der überstehenden gleichfalls gesättigten Flüssigkeit bringt Chlorbaryum einen Niederschlag hervor. Wenn Jodsäure mit Alkohol erhitzt wird, findet eine Zersetzung statt, und bei der Destillation geht alles Jod über; der Geruch nach Hydriodäther, der sich dabei bemerken läfst, zeigt, dafs eine geringe Menge desselben sich bildet. Die Gegenwart von Alkohol in einer heifsen Auflösung scheint also mit einem Jodoxyde unverträglich; und wenn das der Fall ist, so läfst sich die Abwesenheit des Sauerstoffs in dem Jodäther, obgleich dieser durch die Wirkung der Salpetersäure gebildet wird, erklären. Wahrscheinlich bildet sich zuerst Salpeteräther, aus dessen Zersetzung die neue jodhaltige Verbindung entsteht. Es scheint mir daher wahrscheinlich, dafs der in dieser Abhandlung beschriebene Aether eine Verbindung von Jod und Aetherin (4 C + 4 H) ist, und wahrscheinlich zu derselben Klasse von Verbindungen gehört als das feste Jodid nach Faraday. In der That erhielt ich bei einem Versuch anstatt des sich zu Boden absetzenden Aethers eine Gruppe grofser Krystalle von festem Kohlenwasserstoff-Jodid. Die in dieser Abhandlung als das Jodid nach Faraday beschriebenen farblosen durchsichtigen Krystalle unterscheiden sich von dieser Verbindung, wie sie im Allgemeinen beschrieben wird, dafs sie etwas löslich sind in Wasser, und daraus durch gelindes Erwärmen in schönern Prismen verflüchtigt werden können.

Ueber die Fabrikation des Runkelrüben-zuckers

von

F. Kuhlmann,

Professor der Chemie in Lille.

Ich beschäftigte mich vergangenen Winter mit einigen Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung der Runkelrübe und die bei der Zuckerfabrikation stattfindenden Reaktionen, in der Absicht irgend etwas Nützliches für die Wissenschaft und für eine der wichtigsten Künste, womit unsere Industrie seit langer Zeit bereichert wurde, zu finden. Die bemerkenswerthesten Resultate aus meiner Arbeit sollen nun hier mitgetheilt werden.

Nach analytischen Resultaten zu schliefsen glaube ich, dafs das Parenchym, oder der feste Theil der Runkelrübe gröfstentheils, wenn nicht gänzlich, aus einer Verbindung von Pekticsäure mit Kalk besteht.

Der Runkelrübensaft enthält eine stickstoffhaltige Substanz (vegetabilisches Eiweifs), welche mit Luft oder Sauerstoffgas in Berührung sich schwarz färbt und niederfällt; es erklärt sich hieraus die schnelle Zersetzung des Saftes vor der Abklärung. Ich bemerkte, dafs diese Färbung durch Berührung des Saftes mit desoxygenirenden Körpern zerstört wurde. Durch Hitze wird die eiweifsartige Materie nur unvollkommen coagulirt und deswegen wird auch immer Kalk zugesetzt, um die Ausscheidung zu erleichtern. In der Kälte wirkt derselbe kaum, allein in der Hitze veranlafst derselbe schnell eine Coagulation dadurch, dafs er sich mit der eiweifsartigen Materie verbindet. Diese Verbindung nebst dem freien Kalk macht fast die ganze Masse des Schaums und des Bodensatzes in den Abklärkesseln aus. Ich sage fast die

gange Masse, denn da der Runkelrübensaft etwas freie Säure enthält, könnte sich noch ein unlösliches Salz bilden, welches dann auch in dem Satz befindlich wäre.

Ist das Abklären gehörig ausgeführt, so ist alle eiweifsartige Materie niedergeschlegen, der Saft färbt sich nicht mehr an der Luft und kann jetzt lange unverändert aufbewahrt werden: ich habe eine mit einem Korkstöpsel verschlossene Flasche voll während 6 Monaten aufgehoben, ohne dafs eine scheinbare Veränderung eingetreten wäre; Geruch, Geschmack und Farbe waren dieselben geblieben.

Da die eiweifsartige Materie im Alkohol unlöslich ist, könnte man glauben, dafs letzterer als Erkennungsmittel dienen könne, ob der Saft gehörig geklärt sey; allein auch der am besten abgeklärte Saft gibt mit Alkohol eine Trübung, weil er immer eine gewisse Menge einer in Alkohol unlöslichen Verbindung von Zucker mit Kalk enthält. Jedoch kann man leicht an diesem Niederschlag erkennen, ob das Abklären vollkommen war, denn der Niederschlag färbt sich an der Luft braun oder grünlich schwarz, wenn noch eiweifsartige Materie vorhanden ist, während er im entgegengesetzten Falle farblos bleibt. Man kann die Gegenwart des Eiweifses in dem Niederschlage daran erkennen, dafs derselbe in einer Glasröhre mit Kalk erhitzt Ammoniak ausgibt.

So sorgfältig man auch beim Klären verfahre, bildet sich doch immer eine Verbindung von Zucker mit Kalk und in um so gröfserer Menge, je länger der Saft mit dem Kalk in Berührung war; deswegen darf diese Berührung auch nur so kurz als möglich seyn. Diese klebrige Verbindung schadet der Operation in der Folge sehr; besonders beim Einkochen. Hr. Daniel glaubte, dafs hierbei diese Verbindung auf die Weise verändert werde, dafs sich auf Unkosten der Elemente des Zuckers kohlensaurer Kalk bilde; allein diese Meinung ist von Hr. Pelouze widerlegt worden.

Da die Krystallisation des kohlensauren Kalks nur bei Luftzutritt und durch Kohlensäureabsorbtion stattfinden kann, so läfst sich der geklärte Saft lange Zeit in verschlossenen Gefäfsen aufbewahren, ohne dafs sich kohlensaurer Kalk abscheidet. Setzt man aber den Saft in kleinen Portionen nur 24 Stunden an die Luft, so ist schon der gröfste Theil des Kalks abgeschieden. Da die Anwendung einer sehr bedeutenden Menge Kohle in der Zuckerfabrikation hauptsächlich die Abscheidung des Kalks zum Zweck hat, so glaube ich die Arbeit der Zuckerfabrikation durch ein schnelleres und wohlfeileres Mittel zur Abscheidung des Kalks aus seiner Verbindung beträchtlich befördern zu können.

In dem Galläpfeldekokt fand ich ein ziemlich gutes Mittel zur Abscheidung des Kalks, allein der sich bildende Niederschlag ist sehr voluminös und durch einen Ueberschufs des Fällungsmittels wird der Niederschlag theilweise wieder aufgelöst, wodurch die Flüssigkeit getrübt und blau gefärbt wird. Kleesaures Ammoniak würde ein vollkommnes Resultat geben, wenn dieses seines hohen Preises wegen mit Vortheil angewendet werden könnte; ich suchte deshalb in der Kohlensäure ein Trennungsmittel und so viel sich aus Versuchen im Laboratorium schliefsen läfst, kann dieses Agens bei der Zuckerfabrikation vortheilhaft angewendet werden.

Läfst man Kohlensäure durch geklärten Runkelrübensaft streichen, so fällt in der Kälte nur wenig nieder, allein in der Hitze bildet sich sogleich ein reichlicher Niederschlag von kohlensaurem Kalk. Ein Strom von Kohlensäure scheidet zwar den Kalk nicht so vollständig ab als das kleesaure Ammoniak; allein ich denke dafs die noch zurückbleibende Quantität Kalk in der Arbeit nicht mehr merkbar seyn würde, und man zum Entfärben des Zuckers nicht mehr so viel Kohle anzuwenden nöthig hätte als jetzt. Ich bin überzeugt, dafs im Grofsen angestellte Versuche, den Kalk durch Kohlensäure

Digitized by Google

aus dem Safte zu scheiden, sobald derselbe aus dem Klärkessel kommt, von glücklichen Resultaten gekrönt würden.

Die Kohlensäure könnte auf verschiedene Weise mit dem Safte in Berührung gebracht werden. Wäre die Säure aus Kreide entwickelt worden, so könnte man sie, nachdem man durch ein kohlensaures Alkali alle fremde Säure daraus entfernte, in einen kleinen Gasometer, von derselben Construction wie die zum Aufsammeln des Leuchtgases, leiten und sie von hier durch eine Röhre, die unten mit kleinen Löchern versehen und mittelst eines Hahns verschliefsbar ist, in dem noch heifsen Safte verbreiten. Wollte man das Gas durch Verbrennung von Holzkohle darstellen, so scheint es mir am einfachsten, den Zuckersaft in einer Art Caskade damit in Berührung zu bringen; wäre dies wegen lokaler oder anderweitiger Hindernisse nicht ausführbar, so könnte man sich des Apparats bedienen, welchen man in einigen Fabriken zum Lufteinblasen bei dem Einkochen des Zuckers anwendet. Das von dem Heerd kommende Gas würde in einem Behälter gesammelt, durch Wollengewebe geleitet, um es von Staub und Asche zu reinigen, und endlich mit Hülfe einer Druckmaschine in den Kessel geleitet werden. Man würde auf diese Weise nicht allein die Abscheidung des Kalks, sondern auch ein schnelleres Abdampfen bewirken, besonders wenn man das Gas, ehe es in den Kessel tritt, durch ein System geheitzter Röhren streichen liefse, auf ähnliche Weise wie es Hr. Peuvion 1832 zum Einblasen von geheitzter Luft beschrieb.

Die Anwendungen scheinen mir keine grofse Schwierigkeiten darzubieten; da ich indessen noch keinen Versuch in einer Fabrik anstellen konnte, so habe ich die Einzelnheiten eines anzuwendenden Apparates nicht studiren können.

Wäre die Anwendung der Kohlensäure etwa schon einmal versucht und wieder aufgegeben worden, so glaube ich,

Digitized by Google

dafs man nichtsdestoweniger mit den Versuchen zur Anwendung derselben bei der Zuckerfabrikation fortfahren müsse; ich bin fest überzeugt, dafs man etwaige Hindernisse zu beseitigen lernen wird. Lange Zeit hindurch wurde die Anwendung von Wärme zum Ausziehen des Runkelrübensaftes ohne Erfolg versucht und dennoch zeigten neuere Versuche, dafs dieses Agens mit grofsem Vortheil hierzu angewendet werden könne.

Zweite Abtheilung.

Naturgeschichte und Pharmakognosie.

Ueber das sogenannte Torgummi

von

Fr. Bassermann.

Ehe ich einiges, nun in London Beobachtete und Erfahrene mittheile, erlaube ich mir noch etwas nachzutragen, worauf ich in Triest aufmerksam wurde und was, wie ich glaube, für die pharmaceutische Welt nicht ohne Interesse seyn wird.

Ich fand nämlich das Gummi arabicum in einer Gestalt, in der ich es vorher nie gesehen und welche ich auch noch nirgends beschrieben finde. — Von Cairo über Alexandrien kommt nämlich manchmal, obwohl selten, ein sogenanntes Gummi Tor *(Turica* auf Italienisch). — Seine Beschreibung sey der Zweck dieser Zeilen.

Um zuerst von seinem Ursprunge zu sprechen, so hat dieses Gummi, nach Allem was ich darüber erfahren konnte,

ganz dasselbe Vaterland wie das gewöhnliche Gummi arab., nämlich Arabien, und dieselben Pflanzen als Erzeugerinnen, nämlich die Mimosen (Acacien). Seine Name *Tor* rührt von einem arabischen Seehafen desselben Namens an der Küste des rothen Meeres her, durch den es wohl hauptsächlich in den Handel gebracht wird. — Guibourt spricht ebenfalls von einem Torgummi *(gomme turique)*, allein was er unter diesem Namen beschreibt, ist nichts Anderes als das feinere Gummi arab. in seinem gewöhnlichen Vorkommen, das freilich zum grofsen Theil auch über denselben Hafen ausgeführt wird. Allein während meines zweijährigen Aufenthalts in Frankreich habe ich diese Benennung nie irgend einer Sorte des Gummi arabicum beilegen hören und zweifle auch fast, ob sie von irgend jemand anders gebraucht worden, als von dem Marseiller Pharmaceuten, dem Hr. Guibourt seine Notizen verdankt (wie denn überhaupt dieser Pharmakognost manchmal unrichtig und oberflächlich ist). Auf den Namen kommt übrigens so viel nicht an; jedenfalls war das Gummi Tor in der Gestalt, wie ich es kennen gelernt, nicht von ihm gekannt.

Dies Gummi erscheint im Handel in der Hülle eines Schlauches (wahrscheinlich ist es der Magen des Kameels). Die Araber, statt das Gummi nach dem Ausschwitzen auf der Aufsenseite des Baumes erhärten zu lassen, binden unter die Einschnitte diesen Schlauch oder Magen und lassen ihn so lange hängen bis er sich vollkommen gefüllt hat. Das Gummi erhärtet nach und nach, schrumpft ein wenig zusammen und gibt dadurch dem Aeufsern des Schlauchs ein etwas faltiges Ansehen. Dieser Schlauch, so wie er in dem italienischen Hafen ankommt, ist dann ohngefähr 1 ½ Schuh lang, ohngefähr ½ Schuh im Durchmesser, etwas platt gedrückt, unten stumpf geschlossen und oben eng zulaufend. Sein äufseres Ansehen ist graubraun. Beim Oeffnen, das

Digitized by Google

nur durch Zerschlagen mit einem Beile geschehen kann, zeigt sich das eingeschlossene Gummi von ganz klarer Durchsichtigkeit, von gelb-röthlich-brauner Farbe, aber ohne die geringste Trübung; sein Bruch ist zwar glänzend, aber doch nicht so glasig wie der des Senegalgummi, und seine Consistenz ist auch nicht so vollkommen trocken. Dies letztere erklärt sich leicht daraus, dafs hier die Luft nicht so nahen Zutritt hat wie bei den übrigen arabischen Gummi-Sorten, welche sämmtlich in verhältnifsmäfsig sehr kleinen Stücken vorkommen. Im Munde zergeht es sehr leicht, ja leichter als irgend eine andere Sorte und löst sich im Wasser ohne Rückstand auf. Am interessantesten aber ist der Geruch, der sich beim ersten Eröffnen des Schlauches beobachten läfst. Er ist zwar schwach, aber mit der beinahe Geruchslosigkeit der übrigen Gummi arab.-Sorten verglichen, auffallend und karakteristisch. Süfslich und fade sind die einzigen Wörter, wodurch ich ihn bezeichnen kann. Aehnlichkeit hat er mit demjenigen, den man bemerkt, wenn man grofse Massen von Gummi arab. gut verschlossen hält und nach langer Zeit öffnet. Der Geschmack ist rein, d. h. das Gummi ist geschmacklos, höchstens etwas ins Süfsliche spielend.

Dieses Gummi Tor ist von Pharmaceuten bis jetzt noch nicht angewendet worden, von den Fabriken hingegen sehr geschätzt und seine Seltenheit sehr bedauert. Es steht daher ziemlich hoch im Preise.

Ich bin versucht, dieses Gummi für das reinste vorkommende Gummi arab. zu halten, und die ursprünglichen Eigenschaften mögten wohl an keiner Sorte besser erkannt werden können als gerade an diesem Torgummi. Durch seine Hülle geschützt blieb es vor allen Einwirkungen bewahrt, welchen die übrigen Sorten sämmtlich ausgesetzt sind. Diese Hülle sicherte ihm die vollkommenste Reinheit, nicht

die geringste Spur von Schmutz ist zu bemerken. Die Luft konnte ihm den karakteristischen Geruch nicht nehmen. Ja ich mögte fast glauben, dafs selbst der Mangel an Luftzutritt ihm seine überaus grofse Auflöslichkeit bewahrt hat. Denn man will bemerkt haben, dafs altes Gummi arab. weniger auflöslich ist als frisches; könnte daher hier nicht eine wenn auch sehr schwache Oxydation stattfinden, die der Auflöslichkeit schadet (wie bei vielen Extractivstoffen), und welcher dieses Gummi Tor durch seine Hülle entgangen wäre?

Man wird indessen fragen, warum dieses Gummi Tor bei seiner grofsen Reinheit gefärbt und nicht farblos erscheint, wie ein Theil des gewöhnlichen Gummi arab.? — Diese Frage wüfste ich nicht zu beantworten; man erlaube mir indefs, meine Hypothese hierüber auszusprechen. Könnte es nämlich nicht der Fall seyn, dafs die Urfarbe des Gummi arabicum gelbröthlich-braun ist, dafs aber ein Theil davon bei Einwirkung unbekannter Umstände fähig wird, seine Farbe durch das Sonnenlicht zu verlieren? —

Immerhin ist das Gummi Tor eine der reinsten Gummi arab.-Sorten und verdient die Aufmerksamkeit des Pharmakognosten. Nur ist zu bedauern, dafs es so selten im Handel erscheint, und man kann auch nicht hoffen dafs es in Zukunft öfter vorkäme, da seine Einsammlung offenbar mühseliger ist als die des Gummi arabicum in gewöhnlicher Form.

Ueber einige Gummiarten.

Ueber verschiedene Gummiarten hat Guibourt, im Journ. de Chim. med. VIII 419 mehre Beobachtungen mitgetheilt, wovon wir Folgendes ausheben.

Pseudotraganth oder Sassagummi.

Bei einem Kaufmanne sah G. ein Gummi von einem ganz besondern Ansehn. Es bestand aus voluminösen warzenartigen oder ammonitenförmigen Massen, war röthlich, auf der Oberfläche etwas glänzend, durchscheinender als Traganth; es schmeckte wie dieser, dabei etwas scharf. In Wasser wurde es weifs, vergröfserte vier bis fünf Mal sein Volum, vertheilte sich aber darin nicht in Flocken wie das Bassoragummi, und gab keinen Schleim wie Traganth es thut; es behält seine Form und nur wenig löst sich auf, die Auflösung wird durch jodhaltiges Jodkalium sehr intensiv blau. Es stimmt in seinem Aeufsern völlig überein mit dem von Bruce in seiner Reise nach Abyssinien beschriebenen, welches er auf einem Baume, Sassa genannt (Inga Sassa Willd.), fand. Es sollte zu London vor zwölf Jahren in den Magazinen der indischen Compagnie gekauft seyn.

Kürzlich fand Guibourt in einem Magazine eine Kiste, bezeichnet *Gomme adragante,* welches sich in der Hand in gröfsere ammonitenförmige und röthlichere Stücke zerreiben liefs, die sich in Wasser kaum auflösten, durch Jod fast wie beim Stärkmehl gefärbt wurden, und dem Sassagummi augenscheinlich angehörten; und kleinere, weifsere, die in Form und Geschmack dem Traganth ähnlich waren. Dieses Gummi ist aber durchaus kein wahrer Traganth und G. nennt es *Pseudotraganth.*

Digitized by Google

Wenn man 12 Gran Traganth und 12 Gran Pseudotraganth jedes in 1 Unze Wasser bringt, so geben beide ein fast gleiches Mucilago, wenn man aber jedem noch 2 Unzen Wasser zusetzt und nun jodhaltiges Jodkalium, so bildet das Traganth fortwährend ein gleichförmiges, und in seiner ganzen Masse gleich blafsblau gefärbtes Mucilago, während das Pseudotraganth einen dunkelblauen Bodensatz gibt, über welchem die Flüssigkeit wasserklar und farblos erscheint. Das Sassa- und Pseudotraganthgummi hält Guibourt ursprünglich für eine Sorte, die man bezogen hat, um die dem Traganth ähnlichsten Stücke für solchen zu verkaufen.

Verhalten des Traganths unter dem Mikroskope. Der in Wasser aufgequollene und mit etwas jodhaltigem Jodkalium versetzte Traganth zeigt unter dem Mikroskop Folgendes:

1. Eine durch Jod nicht gefärbte Gallerte, mit unregelmäfsig darin vertheilten kleinen, sphärischen, blauen Körnchen von Amylum. Die Gallerte sieht man nur, wenn das Sonnenlicht das Mikroskop direct beleuchtet.

2. Gelatinöse durch Jod etwas gelblich gefärbte Membranen, die vielleicht im Innern einen Sack bilden, fast die Form eines Blumenblatts haben und mit unregelmäfsig gruppirten Amylumkörnchen durchsetzt sind.

3. Compacte, dicke, durch Jod gelb gefärbte Membranen, mit Amylumkörnchen vermengt.

4. Fasern.

Die beiden letztern scheinen dem Traganth zufällige Theile zu seyn. Das Stärkmehl, welches als organisirter Körper ein dem Traganth nothwendiger Bestandtheil ist, mufs von dem Gummi getrennt werden, wenn man dasselbe in chemischem Sinne betrachtet. Der wesentliche Theil des Traganths, welcher allein den Namen *Traganthstoff* verdient, ist die unter 1. angeführte gelatinöse Materie, die, noch mehr vertheilt, durch das Filter geht.

Das Stärkmehl des Traganths unterscheidet sich von dem der Cerealien und fäculenten Wurzeln, dafs alle diese aus einem unlöslichen Tegument und einer löslichen inneren Materie bestehen, die beide durch Jod gefärbt werden, und nur durch den Zustand der Organisation und der Cohäsion des ersten verschieden sind, während das Stärkmehl des Traganths gänzlich aus einer dichten organisirten Materie besteht, die an kochendes Wasser kaum etwas Lösliches abgibt. Auch besteht der Rückstand der Auskochung des Traganthgummis aus einer grofsen Quantität unlöslichen Stärkmehls, holzigen Blättchen und Fasern.

Seit einigen Jahren findet man im Handel ein *Traganthgummi* in breiten Tafeln, welches sich von dem gewöhnlichen wurmförmigen Traganth durch einen gröfseren Gehalt Gallerte unterscheidet, durch Jod kaum gefärbt wird, und ein mehr zitterndes und gelatinöses Mucilago liefert. Vielleicht ist es das Resultat irgend einer mit dem Traganth vorgenommenen Reinigung.

Verhalten des Pseudotraganths unter dem Mikroskop. Es zeigt:

1. Dieselbe Gallerte mit darin vertheilten aber zahlreichern Amylumkörnchen, wie beim Traganth; auch ist die Gallerte dichter.

2. Einige durch Jod gelb gefärbte Häute, wie beim Traganth, die aber gröfser und durchsichtiger sind.

3. Anhäufungen von Stärkmehl und isolirte Körnchen inmitten der Flüssigkeit.

4. Parcellen von Zellgewebe, Fasern und ein durchscheinendes gelbes Plättchen, mit parallelen spiralförmigen Linien.

Dickes Sassagummi unter dem Mikroskope. Dieses zeigt:

1. Deutliche, nicht durchsichtige, mit unzähligen Amyl-

lumkörnchen durchsetzte gelatinöse Massen, letzte durch Jod gelb gefärbt.

2. Eine grofse Zahl von compacten, durchscheinenden, durch Jod gefärbten Membranen.

3. Anhäufungen von blau gefärbtem Amylum.

4. Isolirte blaue Körner, und unter diesen einige dikkere, dem Stärkmehl des Bassoragummi ähnliche.

Der Traganth und das Sassagummi scheinen sonach bei einiger Verschiedenheit eine ähnliche Organisation zu haben, die wahrscheinlich in einem membranösen Sack besteht, der die gelatinöse Materie und die Stärkmehlkörnchen einschliefst. Das Sassagummi unterscheidet sich von dem Traganth nur dadurch, dafs, ähnlich wie bei den Gerstenkörnern, seine Organisation stärker und compacter ist, was auch seine Anwendung weniger vortheilhaft macht.

Bruce war ohne Zweifel im Irrthum, wenn er das Opocalbasum der Alten für das Sassagummi hielt; es hat weder Geruch noch Geschmack, und Dioscorides und Galen reden von erstem als von dem Safte einer narkotischen Pflanze. Valmont de Bomare hat mithin Recht, wenn er schliefst, dafs das Opocalbasum nicht das Sassagummi sey. Auf der andern Seite ist es aber nicht richtig, wenn dieser ein Gummi, das er zuerst unter dem Namen Bassoragummi anführt, mit dem Sassagummi für identisch hält, denn wenn er bemerkt, dafs das Bassoragummi zum Appretiren der Stoffe gebraucht werde, so kommt dieses nur dem Sassagummi zu, und nicht der Substanz, die man gegenwärtig Bassoragummi nennt, deren Unlöslichkeit und Cohärenz sie für einen solchen Gebrauch untauglich machen. Wenn man nur den Umstand erwägt, dafs das Bassoragummi des Valmont de Bomare das erste gewesen zu seyn scheint, welches diesen Namen trug, so könnte man versucht seyn, diese Benennung demselben wieder zu geben, aber da

Digitized by Google

das Gummi, von dem sogleich die Rede seyn wird, dasjenige ist, welches das Bassorin enthält, ein Princip dessen Name in der Chemie fest steht, so hält es Guibourt für das angemessenste, den alten Namen *Gummi von Sassa* dem Gummi Valmonts de Bomare zu lassen, und den Namen *Bassoragummi* für dasjenige zu behalten, welches das Bassorin enthält.

Bassoragummi.

Hierunter begreift Guibourt das von Vauquelin unter diesem Namen untersuchte, und das Gummi Kutera, welches auch Martius beschrieben hat. Dieses Gummi ist weifs oder honigfarben, auf seiner Oberfläche oft mehlig, kommt in mehr platten und länglichen als abgerundeten Stücken vor, obwohl man auch eine gewisse Zahl abgerundeter und warzenförmiger findet; die Stücke erscheinen von allen Gröfsen, von den kleinsten bis zu 2—3 Zoll im Durchmesser. Es ist weniger hell als das arabische, aber weniger trüb als das Traganth-Gummi, geschmacklos, knirscht etwas unter den Zähnen. Es löst sich nicht im Speichel wie arabisches Gummi, und bildet kein Mucilago wie Traganth.

In Wasser blähet es sich sehr auf zu einer durchscheinenden Gallerte, deren Theilchen aber nicht zusammenhängen, so dafs sie kein eigentliches Mucilago geben, durch eine gröfsere Verdünnung mit Wasser sich trennen, und nach und nach sich zu Boden setzen. Dieser Zustand von Unlöslichkeit und Isolirung der gelatinösen Partikeln macht den eigentlichen Charakter des Bassoragummi aus, aber macht dasselbe auch zum Gebrauch ungeeignet. Die Gallerte wird durch Jodlösung nicht blau, und man kann dadurch auf der Stelle das Bassoragummi von dem Traganth und Sassagummi unterscheiden. Auch kann die Gallerte des Bassoragummi länger unverändert sich erhalten an der Luft

Digitized by Google

als eine andere Art dieser Gattung. Das Bassoragummi besteht nicht allein aus dieser unlöslichen Gallerte, sondern enthält auch 0,08 ein dem arabischen ähnliches Gummi.

Mit Wasser und mit einem Zusatz von Jod unter das Mikroskop gebracht, zeigt das Bassoragummi:

1. Dichte gallertartige warzenförmige, sehr schwach und gleichförmig blau gefärbte Massen, welche den gröfsten Theil des Bassoragummi bilden und das eigentliche Bassorin sind. Hin und wieder sieht man einige isolirte sphärische Körner von Stärkmehl.

2. Andere gallertartige Theile, die eine fasrige Textur haben, aus der Vereinigung sphärischer Körner gebildet erscheinen, die durch Jod gelb gefärbt sind, und worin hin und wieder Stärkmehlkügelchen zu hängen scheinen.

3. In der Flüssigkeit sieht man eine grofse Zahl kleiner, gleicher, sehr dichter, gelb gefärbter Körner, die denen gleichen, aus welchen die Fasern bestehen. Aufserdem sieht man in dieser Flüssigkeit isolirte Stärkmehlkörnchen, Fragmente dichter Membranen und holzige Fasern, aber nicht die blumenblattähnlichen Membranen, wie im Traganth- und Sassagummi.

Es ist schwierig das Verhältnis zu erklären, in welchem die kleinen gelben Körnchen, oder die daraus gebildeten Fasern, die gelatinöse warzige Materie und die isolirten Stärkmehlkörnchen zu einander stehen. Die gelben Körnchen sind wahrscheinlich organisirt, die gelatinöse bläuliche Materie kann wohl nur das Produkt einer Organisation seyn, und die Stärkmehlkörnchen mögen Parthien des Gewächses angehören, durch welche der gummige Saft ausfloss: indessen fanden sie sich beständig darin.

Virey glaubte, das Bassoragummi von einem Mesembryanthemum ableiten zu können; dagegen sprechen der grofse Umfang der Stücke, und die daran mitunter befind-

lichen Rindentheile. Nach Martius soll es aus Indien von einer Acacia leucophlaea Roxb. kommen. Guibourt fand vor einiger Zeit in einem alten Drogueriemagazin in Paris eine Kiste, die inwendig mit indischem Baumwollenzeug ausgeschlagen, wie das jetzt aus Indien kommende, und welche *Bdellium de l'Inde* etikettirt war. In dieser befand sich ein besonderes Gummi, von dem gleich die Rede seyn wird, vermischt mit einer ziemlichen Quantität Bassoragummi. Es ist also möglich, dafs der von Martius angegebene Ursprung richtig sey.

Lignirode-Gummi.

Mit diesem Namen bezeichnet Guibourt, nach einer von Chereau erhaltenen Nachricht, ein besonderes Produkt, welches man unter dem Senegal und indischem Gummi findet, und aus einem dem arabischen Gummi ähnlichen löslichen Gummi und aus Holzspähnen besteht.

Lignirode-Gummi vom Senegal. Ist im Allgemeinen dunkelbraun, schwärzlich, seltener gelblich und schliefst Holzstückchen ein. Was dieses Gemisch von Gummi und Holz betrifft, in Bezug auf seine Entstehung, so hält Guibourt dafür, dafs da die meisten Stücke eine grofse ovoide Zelle enthalten, welche die Wohnung der Nymphe eines Insektes seyn dürfte, dafs diese Art Mastik von dem Insekte selbst gebildet sey, wie es bei mehreren Arten aus der Familie der Hymenopteren der Fall ist.

Lignirode-Gummi aus Indien. Diese Substanz fand sich in der oben angeführten Kiste, die *Bdellium de l'Inde* bezeichnet war. Es ist dem Galipot im Ansehen ähnlich, im Allgemeinen röthlich, und löst sich im Wasser bis auf die gelblichweifsen leichten Holzspähne auf. Es ist hart, schwer zu zerbrechen, unter den Zähnen zähe, schmeckt wenig scharf und unangenehm, zeigt wie das vorige einige ovoide

Digitized by Google

und andere kleinere und gewundene Höhlungen. Es scheint ebenfalls, obwohl weniger deutlich, von Insekten veranlafst zu seyn.

Die Ansicht, dafs alle Gummen aus *Arabin*, *Cerasain* und *Bassorin* beständen, hält Guibourt für unzulässig. Unter den bis jetzt bekannten unterscheidet er fünf chemische Species:

1. Das lösliche Gummi des arabischen-, Senegal- und Acajou-Gummi *(Arabin)*.
2. Das lösliche Gummi des Pflaumenbaums.
3. Das lösliche Gummi des Traganths.
4. Das unlösliche Gummi des Senegals- und Pflaumengummi *(Cerasin)*.
5. Das unlösliche Gummi des Bassora- u. Acajougummi *(Bassorin)*.

Vielleicht ist es unrichtig, bemerkt Guibourt, das lösliche Gummi des Kirschgummi und des Senegalgummi zu trennen, besonders da der unlösliche Theil beider für identisch genommen wird; aber schwerlich wird man mit Guerinde Mamers annehmen können, da man fast täglich in den Officinen das arabische Gummi in der Kälte in zwei und noch weniger Theilen Wasser völlig auflöst, dafs 100 Wasser von 20° C. nur 18,49 und von 100° C. nur 24,14 Theile des löslichen Gummi auflösen. Auch kann man mit demselben nicht annehmen, dafs das Traganthgummi aufser einigen Salzen und Stärkmehlkörnchen nur *Arabin* und *Bassorin* enthalte. Das Traganthgummi besteht aus einer organisirten gallertartigen Materie, die in Wasser sich aufblähet und so sich vertheilt, dafs sie durchs Filter geht. Diese unterscheidet sich in ihren physischen und chemischen Eigenschaften wesentlich von dem löslichen Theile des arabischen Gummi, und ist die, die Guibourt in Uebereinstimmung mit Desvaux mit dem Namen *Adragantin* bezeichnet. Der

Digitized by Google

dem kochenden Wasser selbst widerstehende Theil des Traganthgummi ist nichts als ein Gemenge von Fasern und Blättchen und unlöslichem Stärkmehl, welches mit dem Bassorin nichts gemein hat.

Noch ein Wort über Blutegel und die Bildung ihrer (Eier) Cocons

von

Hermann Bernhard Drees,

Apotheker in Bentheim.

Hierzu die Figuren der Tafel II.

Der aus bekannten Gründen eingetretene sichtbare Mangel an Blutegeln bestimmte mich im Jahre 1829 zur Anlegung eines Behälters, in welchem dieselben nicht allein vor häufig eintretenden Sterbefällen gesichert, sondern auch zugleich mir Gelegenheit verschaffen sollten, über die noch sehr im Dunkel liegende Entstehung der Blutegel anhaltende genaue Beobachtungen anstellen zu können. Beides ist geschehen und die Resultate sind folgende.

Im genannten Jahre nämlich legte ich am Ausflusse eines Teiches, der weiches Wasser enthält, einen 6 Fufs langen 3 Fufs breiten und 3½ Fufs tiefen steinenen Behälter an, in dessen Mitte an beiden Enden zwei 6 Zoll weite, mit fein durchlöchertem Kupferblech versehene Büchsen von Erlenholz zum Ein- und Abfluſs des Wassers sich befinden.

Im Behälter selbst ist ein zwei Drittel des ganzen innern Raumes einnehmende, etwa 1½ Fufs über den Spiegel des Wassers hervorragende Rasenbank, bestehend aus 6 Fufs langen, 1 — 2 Fufs breiten und 2 Zoll dicken Moorplaggen (Moorrasen), bis unter den fest schliefsenden Deckel aufge-

schichtet. Zwischen die einzelnen Schichte sind ungeschälte frische Calmuswurzeln und Lindenholzzweige von 1 — 2 Zoll Dicke gelegt, wodurch passende Höhlungen zum Streifen und Aufenthalte der Blutegel gebildet werden. Der eigentliche, genau schliefsende Deckel des Behälters wird durch einen andern, darüber gelegten, vor der Einwirkung der Sonnenstrahlen, vor Spannung u. s. w. geschützt.

In diesen so eingerichteten Behälter setzte ich in den Monaten Juni und Juli 1829 etwa 3000 Stück ausgesucht grofse Blutegel, wovon viele schon zum Saugen benutzt waren und fand im August 130 Cocons. Um diese Cocons nun gehörig beobachten zu können, kam ich auf den irrigen Gedanken, in verschiedenen mit Wasser gefüllten Gläsern dieselben theils in die Sonne, theils in den Schatten zu setzen, erhielt aber dieselben Resultate, welche G. L. Müller in seiner naturhistorischen Beschreibung des Blutegels bekannt gemacht hat, mit dem Unterschiede jedoch, dafs sich in einigen von den ins Wasser gelegten Cocons am 15ten bis zum 20sten Tage zwar Dotterkugeln bildeten, die aber dann immer nach ein paar Tagen, in Folge des durch die Poren der Eihaut durchdringenden Wassers und der hierauf folgenden Anschwellung des Eiweifses, erstickt oder erdrückt wurden. Hierdurch kam mir denn endlich der glückliche Einfall, die Cocons auf feuchten Rasen im Behälter selbst oder in Gläsern mit angefeuchtetem Rasen im Keller ausschlüpfen zu lassen und — Tausende von Jungen füllten von der Zeit an meinen Behälter.

Dieser Umstand aber, dafs nämlich die Egel weder Schlamm noch Wasser, sondern ausschliefslich feuchte, vorher von ihnen häufig durchbohrte Rasen oder doch ein ähnliches feuchtes Erdreich zur Entleerung ihrer Eier wählen, erleichterte und verdoppelte in dieser Hinsicht meine Beobachtungen und hatten höchst interessante, meines Wissens

bis dahin noch unbekannt gebliebene Entdeckungen zur Folge. Diese sollen in gedrängter Kürze hier mitgetheilt werden.

Die Begattung dieser Thiere habe ich einige Mal in mit Wasser gefüllten Gläsern im Keller, in der Mitte des Monats Juli und August bemerkt und zwar bei den gröfsten Individuen, welche einige Tage zuvor in der Nähe gefangen waren. Die Begattung geschah unter Wasser und zwar auf die Art und Weise wie der Körperbau der Thiere solches gestattet, siehe Fig. 1; übrigens möchte ich auch der Meinung des G. L. Müller wohl beistimmen, dafs solche im Monate Mai am häufigsten erfolge.

Wenn der Blutegel zur Bildung eines Eies schreiten will, so bemerkt man mehre Tage zuvor, beim ruhigen Liegen des Thieres zwischen dem Rasen, in der Gegend seiner Geschlechtstheile, eine geringe Verdickung; deutlicher aber ein erhöhtes Gelb seiner beiden breiten gelben Seitenstriche. So hält er sich gern an dem Orte, wo dieser Act Statt haben soll, einige Tage zuvor, mit dem Schwanzende am Rasen angeheftet, ganz still, wobei das Kopfende bis zum 8ten oder 10ten Ringe unter dem Leibe liegt. Hierauf erfolgt durch leise Ausdehnung und Zusammenziehung des Körpers, blos in der Gegend der Geschlechtstheile innerhalb 3 — 4 Stunden um den Blutegel herum vom 10ten bis zum 5osten Ringe des Kopfendes ein, wahrscheinlich aus den Schleimdrüsen hervorquillender schneeweifser seidenglänzender schäumender Schleim (wie Eiweifsschaum) von 14 — 20 Linien Länge und 12 — 15 Linien Breite Fig. 2. Dann erzeugt sich in 3 — 4 Stunden um die Geschlechtstheile vom 20sten bis zum 35sten Ringe ein durchsichtiges grünliches Häutchen, Fig. 3, was innerhalb 2 — 3 Stunden eine gewisse Dicke erlangt, indem es von einer tropfbar flüssigen, bräunlich grünen Flüssigkeit angefüllt wird, Fig. 4 *). Endlich zieht sich

*) Die Farben sind auf der Tafel nicht angezeigt.

der Blutegel rückwärts von dem Schleime zurück, streift über seinen Kopf das um seine Geschlechtstheile gebildete und angefüllte Bläschen ab, so dafs solches mitten in den Schaum zu liegen kommt, wobei er den Kopf und die Gegend seiner Geschlechtstheile lang auszieht, Fig. 5 und 6. Beim Abstreifen selbst springen, indem der Blutegel zuerst den Kopf in das Eichen zieht, die Ränder des Eibläschens so oval zusammen, dafs nur eine äufserst kleine Oeffnung bleibt, welche aber durch ein schnelles Gerinnen des Inhaltes sogleich zapfenförmig verschlossen wird. Eben so verhält es sich, wenn der Blutegel den Kopf rückwärts aus dem Eie zieht. Man bemerkt an dem fortkriechenden Blutegel weiter nichts, als eine geringe Aufgetriebenheit seiner Ringe vom 20sten bis zum 35sten, Fig. 7 u. 8. Meiner Ansicht nach dient nun der zuerst erzeugte Schleim hauptsächlich zur Formbildung des spongiösen Ueberzuges oder der Eioberhaut, indem erstens die Luftblasen des Schleims genau mit den Zellen der Eioberhaut correspondiren und in 3 Stunden völlig ausgebildet werden, und zweitens sich immer nur da bilden, wo das Eibläschen mit dem Schleime in Berührung kommt. Schon in der ersten halben Stunde nach der Streifung des Eies läfst sich der Schaum von dem Eibläschen 1½ — 2 Linien Dicke nicht mehr abwischen. Der Schleim als Leiter entzieht gewissermafsen der Eihaut, so lange diese noch nicht erhärtet ist, einen grünlichen klebenden Saft, welcher als die Grundlage der Eioberhaut betrachtet werden kann; denn da, wo der Schleim von der Eihaut entfernt wird, kommt nie der spongiöse Ueberzug zum Vorschein, wohl aber kann man diesen da erhalten, wo man den Schleim mit der Eihaut in Berührung bringt, z. B. den Schleim erst von der Eihaut abwischt und dann nur an einigen Stellen wieder aufträgt.

Nach Ablauf einer Stunde geht bei der Bildung der Ei-

Digitized by Google

oberhaut die anfangs hellgrüne Farbe desselben, Fig. 9, in das Violette über und diese wird erst dann hellgelb (schwammfarben), wenn die übrige Lage des Schleimes verdunstet ist, was nach 1 – 2 Tagen Statt hat. Zugleich mit der Schwammbildung erhärtet auch nach 2 — 3 Stunden das anfangs ganz weiche, stark an den Fingern klebende Eihäutchen; die hellgrüne Farbe desselben geht in das Bräunliche über und gleichzeitig mit dem Erhärten der Eibläschen wird auch die anfangs tropfbare Flüssigkeit in eingeschlossenen Eibläschen gelatinös. Die ganze sichtbare äufsere Bildung der Cocons oder Blutegel-Eier aber währt 9 — 12 Stunden.

Anfangs findet man in dem Cocon blos eine gelatinöse bräunliche Flüssigkeit (ich will sie nur Eiweifs nennen, wenngleich ihr chem. Verhalten davon abweicht) Fig. 11, worin nach 15 — 20 Tagen zwischen 5 — 15, frei in der Flüssigkeit schwimmende Eier oder Dotterkugeln, von der Gröfse eines kleinen Weizenkorns sich bilden. An diesen findet man in den ersten Tagen einen dem Hahnentritt ähnlichen weifsen glänzenden Fleck. Merkwürdig dabei ist, dafs die ganze Dotterkugel, wenn man die Eier vorsichtig aus dem Cocon in Wasser trägt, ein abwechselndes Ausdehnen und Zusammenziehen zeigt, bevor an derselben noch eine bestimmte Embryonenbildung zu bemerken ist, Fig. 13 *aa* die Bewegungen der Dotterkugeln.

Das Embryo scheint sich erst später zwischen dem 20 und 28sten Tage zu bilden, ist aber am 32sten Tage deutlich als ein ½ Linie breiter und 2 Linien langer farbenloser und bereits, bei gutem Lichte die Andeutungen von Ringen zeigender Körper, welcher auf der viel gröfsern 2 — 4 Linien breiten, länglichen, eiförmigen Dotterkugel gleichsam aufliegt, oder vielmehr in dieselbe theilweise eingesenkt ist. Die Bewegung der Dotterkugel ist in diesem Zeitraume mit dem bloſsen Auge deutlich zu bemerken, wenn man die Co-

cons öffnet und die Eier durch sanftes Drücken der Cocons in ein mit Wasser gefülltes Uhrglas fallen läfst, Fig. 14 *bbb*.

Am 4osten Tage ist bereits das Embryo sehr weit fortgeschritten, dagegen die Dotterkugel bedeutend consumirt, in die Länge gezogen und gleichsam als ein Darm an dem Körper hangend, mit dem Schwanzbläschen des Vogel-Embryo oder dem Nabelbläschen des Säugethier-Embryo vergleichbar, Fig. 15 *c*.

Das Auskriechen der jungen Thiere kann diesemnach nie mit dem 14ten Tage stattfinden, sondern erfolgt erst in der 9 — 10 Woche und später zu sehr unregelmäfsigen Zeiten, indem entweder die beiden Endzäpfchen durch Eintrocknen der Cocons freiwillig aufspringen, oder von den jungen Thierchen vielleicht durchbohrt werden.

Am Ende des 3ten Monates kriechen wohl die meisten aus, obgleich einige sogar bis zum Frühjahr in ihren Cocons liegen bleiben.

1. Das im frischen Cocon sich befindende Eiweifs, von bräunlicher Farbe, ist im frischen Zustande trofsbarflüssig; gelatinisirt aber nach einigen Stunden. Ist unauflöslich in Wasser, schwillt aber darin an, vergröfsert wohl um die Hälfte sein Volumen und zeigt im Allgemeinen keine Reaction auf die Pigmente. Der Sonne oder dem Luftzuge ausgesetzt, schrumpft es stark zusammen und bildet eine harte brüchige bräunliche Masse, welche, in Wasser geworfen, sich leicht erweichen läfst und dann wieder gelatinisirt.

2. Ist dasselbe unauflöslich in Alkohol und Schwefeläther, wird aber, stark gefällt durch Alkohol, schmutzig weifs; der Niederschlag bleibt unauflöslich in Essig-, verdünnter Schwefel- und Salpetersäure.

3. Unauflöslich ist die Substanz ferner in Aetzammoniak und kohlensaurem Kali; leicht auflöslich aber in verdünnter Aetzkalilauge. Die Auflösung wird getrübt durch Zusatz von Säuren.

Die Eihaut sowohl als die Eioberhaut scheinen mit der Epidermus oder der Hornsubstanz ziemlich überein zu kommenn; denn

a. wird die trockne Eihaut äm Rande einer Lichtflamme erhitzt, so schmilzt sie, ohne sich zu biegen oder aufzuschwellen, entzündet sich und brennt mit kleiner Flamme und ist dem gewöhnlichen Geruche verbrennender Thierstoffe ähnlich;

b. ist die Ei- und Eioberhaut unauflöslich im Wasser. Einige beim Kochen der Eihaut im Wasser ausgeschiedene und auf dem Filter sich vorfindende weifse Flocken waren auflöslich in Essigsäure und nahmen damit eine syrupartige Beschaffenheit an; die übrige Flüssigkeit wurde weder getrübt durch Silber- und Sublimat-Solution, noch durch essigsaures Bleioxyd oder durch Galläpfelauszug;

c. nicht aufzulösen ist ferner der Körper in Alkohol, Aether und verdünnter Salpeter-, Salz- und Schwefelsäure, desgleichen in concentrirter Essigsäure, schwillt auch mit dieser nicht an; auflöslich aber in concentrirter Schwefelsäure durch Unterstützung von Wärme;

d. wird auch durch die kohlensauren Alkalien die Substanz nicht aufgelöst; leicht aufgelöst aber durch ätzendes Kali. Die Auflösung von bräunlicher Farbe wird aber stark gefällt durch Zusatz von Säuren.

Der den Cocon umgebende frische schneeweifse Schleim löst sich theilweise in Wasser auf, bildet aber damit eine opalisirende Flüssigkeit. Wird der Schleim im frischen Zu-

stande der Sonne oder dem Luftzuge ausgesetzt, so trocknet derselbe ein, unter Beibehaltung seiner Form und bildet gewissermafsen ein sehr feines Gewebe, was beim Berühren leicht zusammenfällt; wogegen der frische Schleim an einem dunkeln Orte, mit feuchter Unterlage fast gänzlich verdunstet.

Was schliefslich die Aufbewahrung der Blutegel anlangt, so ist die im Freien gewifs wohl die allerbeste. Bei der Anlegung von Teichen würde man vorzugsweise auf ein gutes hohes Ufer und gleichförmigen Wasserstand, besonders in den Monaten Juni bis Ende October zu sehen haben.

Ruhe und möglichst gleichförmige Temperatur conserviren die Blutegel am besten, vorausgesetzt dafs ihr Gesundheitszustand durch ungestümes Einfangen oder Transportiren nicht schon gelitten hat.

Zur Aufbewahrung im Keller bediene ich mich entweder eines kleinern schon oben beschriebenen Behälters, oder auch der Zuckergläser von 1 ½ bis 2 Maafs Inhalt, die ich bis an den Rand mit Moorrasen fülle, dazwischen einige kleine Hölzer lege und nur mit ein paar Zoll Wasser übergiefse. Jedes Glas faſst ungefähr 100 Stück der Blutegel. Moorrasen, oder in Ermangelung desselben, Lehmrasen, ziehe ich dem häufig vorgeschlagenen eingetrockneten harten Torfe deshalb vor, weil letzter sich nicht so gut wieder erweicht, so dafs die Blutegel sich einbohren oder doch wenigstens bequem dazwischen legen können.

Gebe ich diesen Thieren vielleicht alle 2 oder 3 Monate frisches Wasser, so setze ich, wegen Gleichheit der Temperatur, solches zuvor einige Tage neben den Behälter im Keller. Von zu häufigem Wechsel scheinen die Thiere überhaupt durchaus nicht zu halten. Sollten aber einige der Thiere sterben, so findet man sie, wenn der Behälter mit Moorrasen aufgeschichtet ist, in den meisten Fällen zwischen oder oben auf dem Rasen, wodurch alsdann die Produkte

der Fäulniſs sich dem Wasser nicht mittheilen und eben deswegen weniger nachtheilig auf die übrigen Thiere einwirken können *).

Ueber die Respirationsorgane des Blutegels (Hirudo officinalis) und ihre Verbindung mit dem Circulationssystem

von

George Newport, Esq.

Der Magen der Blutegel wurde bisher als ein weiter länglicher Sack beschrieben, welcher mittelst durchlöcherter membranöser Theile in zehn Abtheilungen getheilt sey; bei einer genauern Untersuchung fand der Verf., daſs jede Abtheilung dieses Organs in zwei seitliche Blinddärme ausgedehnt ist, deren Umfang und Länge gegen den Pylorus zunimmt. Die Blinddärme, welche zur zehnten Abtheilung gehören, sind die längsten und haben selbst vier Einschnürungen. Wenn der hintere Theil des Thiers abgeschnitten

---

*) Herr Drees hatte die Güte, uns eine Reihe von Präparaten über die Entwicklungsgeschichte des Blutegels mitzutheilen, welche in der Hufelandschen Versammlung des Apotheker-Vereins im nördlichen Deutschland vorgelegt wurden, und aus deren Folgereihe mit Interesse die Bildung der Egel und die dabei stattfindenden verschiedenen Stadien wahrgenommen wurden. Diese Präparate umfaſsten zugleich alle auf den Abbildungen bemerkten Gegenstände, deren getreue Darstellung dadurch documentirt wurde. Die Beobachtungen des Herrn Drees schlieſsen sich denen an, die Herr Professor Weber in Leipzig in Meckels Archiv für Physiologie 1828 336 (vergl. Archiv des Apotheker-Vereins im nördl. Deutschland XXX 263) bekannt gemacht hat. Br.

wird, so werden die blinddarmartigen Theile des Magens geöffnet, und das Blut, welches er erhält, fliefst freiwillig aus, fast so wie es aufgenommen wird, und unter diesen Umständen folglich fährt der Blutegel für eine unbestimmte Zeit fort zu saugen.

Die Respirationsorgane bestehen aus zwei Reihen lungenartiger Säcke, welche sich längs der untern Seite des Körpers befinden, an jeder Seite der Nervenfäden und Ganglien. Sie öffnen sich auf der Oberfläche des Körpers durch eine kleine aber deutliche klappenartige Mündung. Die Membran welche dieselbe überzieht, ist sehr fein und gefäfsreich und nimmt das Blut auf vom Venensystem, damit es der Wirkung der Luft ausgesetzt werde. Das Blut wird von diesen Säcken in die seitlichen Gefäfse zurückgeführt durch Gefäfse von einer besondern Construction, die transversale Schnüre bilden, welche zwischen den Blinddärmen des Magens liegen und welche von einer unzähligen Menge kleiner rundlicher dicht gedrängt stehender Körperchen besetzt sind und eine grofse Aehnlichkeit mit der Structur der Vena cava der Cephalopoden zeigen. Der Zweck dieser Structur ist noch sehr im Dunkeln; der Verfasser glaubt, dafs ihre Verrichtung der der Mesenterial-Drüsen der höheren Thiere analog seyn möchte.

In Bezug auf einige Umstände die Respiration des Blutegels betreffend, machte der Verf. mehre Versuche, indem er das Thier in Wasser absperrte, welches durch Kochen von Luft befreiet war. Nach einiger Zeit gab der Egel Luftblasen aus, und das Wasser zeigte durch Kalkauflösung die Gegenwart von Kohlensäure an. (Auszug aus The London and Edinb. Philos. Magaz. and Journ. of Science III 457 Dec. 1833.

Dritte Abtheilung.

Therapie, Arzneiformeln und Toxikologie.

Ueber die ökonomische und medicinische Anwendung des chromsauren Kalis und der Chromoxyde

von

Professor Jacobson in Kopenhagen.

Prof. Jacobson macht zuerst auf die merkwürdige Eigenschaft des chromsauren Kalis aufmerksam, die Verbrennlichkeit organischer Körper zu erhöhen, so dafs an mit der Lösung getränktem Hanf, Flachs, Leinenzeug, Papier, Baumwolle u. s. w., wenn sie nach dem Trocknen an irgend einem Ende angezündet werden, das Verbrennen sich gleichförmig ohne Flamme überall hin verbreitet, bis alles zu Asche consumirt ist. Derselbe schlägt darum das chromsaure Kali zu Verfertigung gut und gleichförmig verbrennender *Moxa* vor.

Auch die Chromoxyde haben, wenn sie mit einem Alkali verbunden sind, diese Eigenschaft, jedoch in minderm Grade.

Eine andere wichtige Eigenschaft besitzt das chromsaure Kali: nämlich thierische und vegetabilische Substanzen vor Fäulnifs zu schützen. Man darf die thierischen u. s. w. Theile nur in eine schwache Lösung von chromsaurem Kali tauchen, so halten sie sich recht gut. Eine für anatomische Präparate und Naturalien-Sammlungen wichtige Erfahrung.

Nach Jacobson wirkt Chrom auf eigene Weise auf das Nervensystem; seine äufserliche Wirkung ist zum Theil resolvirend, zum Theil corrosiv, jedoch verschieden von der Wirkung anderer Metalle. Derselbe glaubt, es könne ein wichtiges Heilmittel werden. (The Edinburgh new philosophical Journal April — Juli 1833 p. 157.)

Chlorschwefel gegen Psoriasis und Lepra vulgaris

von

W. Moſs.

Moſs wandte mit glücklichem Erfolge eine Salbe von 1 Drachme (halb?) Chlorschwefel und einer Unze Fett äufserlich als Einreibung gegen eingewurzelte Psoriasis an, die keinem Mittel weichen wollte; innerlich gab er abführende Pillen aus Calomel mit Salzen. Nach eine Woche lang fortgesetztem Gebrauch dieses Mittels war der Kranke geheilt. — Eine Lepra vulgaris auf dem Gesichte, Kopfe und den Händen einer Frau, die bereits 6 Jahre angehalten hatte, wich der Einreibung von Chlorschwefel binnen sechs Wochen.

Digitized by Google

Ueber die medicinische Anwendung des salpetersauren Silbers

von

Dr. G. C. Lombard in Genf.

(Auszug aus Rust's Magazin XL 145; Gazette medicale Paris 1832)

Das salpetersaure Silber wurde von den ältern Aerzten häufig angewendet, gerieth aber wegen der von ihm bewirkten üblen Zufälle, welche die Folgen zu starker Dosen waren, in Miskredit. Der Gebrauch dieses Mittels als eines Hydragogums erforderte mehre Grane für eine einzelne Gabe, und diese reichliche Menge mufste natürlich traurige Nebenwirkungen verursachen. Später wurde die krampfwidrige Eigenschaft des Mittels von englischen Aerzten gerühmt und von ihren Landsleuten gegen mannichfache Leiden nervöser Natur häufig und mit Vortheil benutzt. Die Ergebnisse solcher Heilversuche wurden von Sims, Wilson, Halle, Bostock und Jardine bekannt gemacht. In Nordamerika wandte Cappe das Mittel in zahlreichen Fällen an; in Frankreich lieferten Goulay, Fouquier, Marry, Meral und Esquirol, in Deutschland Hord und in Italien Belardini neue Beiträge für den Gebrauch des salpetersauren Silbers. Indessen wurden am meisten in Genf die Versuche über die Wirksamkeit dieses Mittels vervielfältigt. — Sämmtliche Aerzte dieser Stadt haben es entweder gegen die Fallsucht oder andere Nervenkrankheiten angewendet, und die beste Denkschrift über diesen Gegenstand rührt von einem Genfer Arzte, Dr. A. Butini her. Lombard hat zur Anwendung des salpetersauren Silbers vielfache Gelegenheit gehabt, gegen Epilepsie, Hemiplegie, Gliederzittern und manche andere Nervenkrankheiten, und beinahe in allen

Fällen hat das Mittel nicht nur keinen üblen Einfluſs auf die Verdauungswerkzeuge ausgeübt, sondern auch interessante Ergebnisse für die Heilkunde geliefert. Die Resultate der Beobachtungen sind kürzlich folgende:

1. Das Präparat kann ohne Scheu zu der Gabe von einem bis zwei Gran binnen 24 Stunden dargereicht werden, indem man mit $\frac{1}{8}$ Gran Morgens und Abends anfängt und allmälig mit Vorsicht steigt.

2. Die beste Weise der Anwendung ist in Pillenform, welche man am besten mit Süſsholzpulver oder Amylum bereitet, da bekanntlich Pflanzenextracte das salpetersaure Silber zersetzen. Lombard lieſs Pillen machen, welche einen Gran Höllenstein und 2 Gran Masse enthielten. Als letztere dienten Extract. Valerianae, Extract. Glycyrrhizae, Asa foetida, Pulv. Irid. Florent., und Pulv. rad. Glycyrrhiz. Nach vier Tagen wurde jede Pille aufgelöst. Die filtrirte Lösung enthielt das nicht zersetzte salpetersaure Silber, der Rückstand Chlorsilber und Silberoxyd mit Extractivstoff verbunden. In der filtrirten Auflösung brachte Salzsäure folgende Veränderungen hervor:

Von den Pillen mit Amylum einen reichlichen Niederschlag von Chlorsilber;

Von den mit Süſsholzpulver ebenso;

Von den mit Iriswurzelpulver desgleichen;

Von den mit Extract. Liquirit. einen sparsamern;

Von den mit Extract. Valerianae einen noch geringeren.

Von den mit Asa foetida gar keinen.

Die Asa foetida hatte das salpetersaure Silber also völlig zersetzt.

3. Die Befürchtungen der Praktiker, daſs der Höllenstein den Darmkanal nothwendig reizen und corrodiren müsse, sind wenig begründet, da vier Fünftheile der behandelten Kranken nicht die mindeste Störung der Darm-

thätigkeit erfahren hatten. Die Organe der Brust wurden nur in einem Falle durch den Gebrauch des Mittels in ihrer Thätigkeit sichtlich beeinträchtigt; ein Kranker nämlich litt während der Cur Frostschauer und Blutspeien. Indessen war Grund vorhanden, dafs er bereits früher Blut ausgeworfen hatte, und man mufs nach diesem Beispiele nur gar vorsichtig mit Kranken zu Werke gehen, die bei schwacher Brust dieses starke Mittel gebrauchen sollen.

4. Keiner der in Genf behandelten Kranken hat die bleifarbene oder schwärzliche Hautfarbe bekommen, die man zuweilen nach dem Gebrauche dieser Arznei beobachtete. Das Licht scheint zur Erzeugung dieser Farbe beim Gebrauch des Höllensteins nichts beizutragen; auch ist in Anschlag zu bringen, dafs die Hautfarbe Epileptischer mitunter bläulich wird, ohne dafs der Gebrauch des salpetersauren Silbers dieses bewirke. Lombard sah dieses bei einer Frau, die einen Gran davon bekommen hatte. Man kann diese Entfärbung mit derjenigen vergleichen, welche man öfters sieht wenn Kranke eine tiefe gelbe Farbe bekommen. Der einzige Fall in welchem man in der Krankenanstalt in Genf eine bleifarbige Haut beobachtete, betrifft eine Frau von 49 Jahren, die seit ihrem 36sten Lebensjahre der Fallsucht unterlag und sechs Jahr zuvor den Höllenstein genommen hatte. Nach sechs Monaten begann sich die Haut zu färben. Zuweilen erscheint die dunkle Farbe dann, besonders an Stellen die dem Lichte ausgesetzt sind, sehr dunkel. Die oben bemerkte Frau wurde bei Fortsetzung des Gebrauchs des salpetersauren Silbers alsbald vollständig schwarz; ihr Gesicht besonders glich dem einer Negerin, und diese Farbe fiel ihr dermafsen beschwerlich, dafs sie ihrem Leben ein Ende machte.

Die Vorsicht des Arztes dürfte daher erfordern, dafs man die Behandlung von Zeit zu Zeit unterbreche, um die bläuliche Färbung der Haut zu verhüten, und dafs man

zuvor dem Kranken die Möglichkeit vorstelle, dafs er blau werde, wenn er des Mittels sich bediene.

5. Die Wirkung des Höllensteins erstreckt sich auf sämmtliche Functionen des Nervensystems; jedoch vorzugsweise auf die der Muskelcontraction, welche sie kräftigt und ordnet.

6. Epilepsie, nervöses Zittern und Lähmung sind durch Höllenstein geheilt oder gebessert worden, und es ist wahrscheinlich, dafs er in mehren Fällen von Nervenschmerz, Veitstanz, Hysterie und andern Krankheiten des Nervensystems als Heilmittel dienen werde, welche gänzlich unabhängig von organischer Verletzung bestehen.

Anwendung des Safts der Hollunderwurzel gegen Wassersucht

von

Dr. Hospital.

Nach den Beobachtungen des Dr. Hospital ist der *frische* Saft der Hollunderwurzel ein mächtiges Diureticum. Anfangs bewirkt er auch Erbrechen. Man reichte ihn einem Wassersüchtigen, bei dem vorher alle andere indicirte Mittel, Digitalis u. s. w. vergeblich angewendet worden waren, in einer Dosis von 1, zuletzt 3 Unz. täglich; die Geschwulst verminderte sich bald und nach 6 Wochen war der Patient so weit hergestellt, dafs die Kur unterbrochen wurde. Die Geschwulst kehrte jetzt wieder und der Kranke unterlag einer Herzkrankheit.

Digitized by Google

Pomade um das Ausfallen der Haare zu verhindern

von

Aubergier, Sohn.

R. Medullae Bovis pptae . . . dr. vj
Ol. Amygdalar. dulc. . . . dr. jj
Chinae rubrae subtiliss. pulv. dr. j
misce pulverem cum oleo exactissime, tunc adde Medullam leni colore liquatam.

Man kann diese Pomade mit etwas Bergamottöl oder Vanillenöl (? D. R.) aromatisiren.

Die Anwendung dieser Pomade soll immer geholfen haben.

Ueber die Zubereitung des Himbeeren- und Johannisbeerensyrups

von

Vuaflart.

(Auszug a. d. Journal de Pharmacie XIX. 674.)

Wenn man den Himbeerensyrup nach der Vorschrift des Codex bereitet, so erhält man nie ein gleichbleibendes Produkt. Der Syrup hat ein gelatinöses Ansehen, und oft gesteht er nach einiger Zeit in den Flaschen zu einer Masse, so dafs man im Wasserbade erhitzen mufs, um diese aus den Flaschen heraus zu bekommen. Wenn man um dieses zu vermeiden, die gequetschten Himbeeren gähren läfst, bis die Gallerte zerstört ist, wie es Einige thun, so erhält man einen Syrup, der eine schickliche Consistenz behält; aber ab-

Digitized by Google

gesehen davon, dafs dieses Verfahren zeitraubend ist, nimmt der Syrup auch einen weinigen Geschmack an, was nicht seyn mufs. Zur Vermeidung dieser Uebelstände habe ich folgendes Verfahren angewandt, welches ein stets gleiches Produkt gibt. Den Saft einer beliebigen Quantität frischer Himbeeren, vermischt mit dem vierten Theil ihres Gewichts saurer Kirschen, läfst man 12 — 15 Stunden lang in einer bedeckten Porcellanschale stehen, worauf man ihn von der ausgeschiedenen Gallerte sondert und mit Zucker (28 Unzen auf 1 Pfund Saft) zu Syrup kocht. Dieser Syrup hält sich sehr lange *).

Die Zubereitung des Johannistraubensyrups nach Piel-Desruisseaux läfst sich unbeschadet der Güte des Produkts abkürzen, wenn man, statt den Saft 24 Stunden in einem Keller stehen zu lassen, denselben bei der gewöhnlichen Temperatur stehen läfst, allein mit der Vorsicht das Gefäfs bedeckt zu halten. Die Abscheidung findet nach 8 — 10 Stunden, oft noch früher Statt, so dafs man den Saft noch an demselben Tage fertig machen kann.

Kaffeesyrup.

Man läfst nach Ferrari 4 Unzen Kaffee in einem verschlossenen Gefäfse 6 Stunden lang mit 1½ Pfund Wasser infundiren, darauf stellt man das etwas geöffnete Gefäfs in ein Bad mit Wasser, und nimmt es heraus wenn dieses kocht, gieſst die durch Ruhe abgeklärte Flüssigkeit ab, und behandelt den Rückstand nochmals mit ½ Pfund Wasser. In den sämmtlichen Flüssigkeiten werden dann 3 Pf. Zucker

---

*) Diese Bereitung ist nichts Neues und wird in Deutschland schon längst ausgeführt. Vergl. mein Handbuch der Pharmacie Bd. II S. 1071. Uebrigens ist der Zusatz von Kirschen Pfuscherei. Gr.

Digitized by Google

aufgelöst. Die Dosis dieses Syrups ist ½ — 1 Unze und darüber, in einem angemessenen Vehikel.

(Journ. de Chim. med. IX. 599.)

Symptome einer Vergiftung mit Schwefelsäure.

Ein Färbergesell in Hildburghausen, der in einer drükkenden Lage sich befand, hatte aus Verzweiflung eine Portion Schwefelsäure zu sich genommen. Als nach ärztlicher Hülfe geschickt war, traf Hr. Obermedicinalrath Dr. Hohnbaum alsbald ein. Er fand den Kranken am ganzen Körper, vorzugsweise an den Beinen kalt. Im ganzen Unterleibe, besonders in der Magengegend und im Rücken wütheten die heftigsten Schmerzen. Das Innere des Mundes und der Rachenhöhle erschien verschrumpft und vertrocknet wie gewaschenes Handschuhleder, ohne alle Röthe und Feuchtigkeit. Die Zunge war zusammengeschrumpft und verkleinert, doch konnte der Kranke sie noch ausstrecken. Das Athmen war eben nicht gleichförmig, aber auch nicht beschleunigt; der Puls klein, kaum fühlbar, mehr langsam als schnell, die Haut trocken, nur an der Stirn Schweifstropfen. Es stellte sich öfters Drang zum Harnen ein, es konnten aber nur einige Tropfen auf einmal gelassen werden. Es wurden dem Kranken abwechselnd Auflösungen von Pottasche und Leinöl gereicht. Es erfolgte starkes aber leichtes Erbrechen einer sauer riechenden, mit Blut, häutigen Fragmenten und geronnener Milch vermischten Flüssigkeit, auch einige durchfällige Stühle. Nach einigen Stunden wurde das Schlingen immer beschwerlicher und man konnte nur versuchen, die obigen Mittel durch Klystiere beizubringen. Jedoch war alles

vergebens; die Kälte des Körpers steigerte sich immer mehr, der Puls wurde schneller, immer schwächer, das Athmen kürzer, die Gesichtszüge unkenntlicher; nach einigen Stunden machte ein sanfter Tod den unendlichen Qualen des Kranken ein Ende. Der Puls an den Radialarterien hatte noch geraume Zeit vor dem gänzlichen Erlöschen des Lebens aufgehört, während das Herz noch kräftig schlug. Noch kurz vor dem Verscheiden zeigte der Kranke deutliche Spuren von Bewufstseyn.

Bei der Obduction der Leiche fand sich der Unterleib von Luft aufgetrieben. Die Lungen waren dunkel und zusammengefallen, in der rechten Brusthöhle gegen 12 Unzen blutige Feuchtigkeit, das Herz welk, Kammern und Vorkammern desselben blutleer, nur in der rechten Kammer wenige Tropfen dünnes, *dunkles fast schwarzes Blut*, in der Aorta und Vena cava gleichfalls nur wenig *dunkles Blut*, und im Herzbeutel wenig Liquor pericardii. Speiseröhre, Mund- und Rachenhöhle waren trocken, verengt, weifsgelblich und wie verschrumpft. Aus der Unterleibshöhle drang ein faulig saurer Gestank. Die Eingeweide schwammen in einer mehre Maafse betragenden sehr scharfen sauren braunschwärzlichen, dem Kaffeesatze ähnlichen Jauche. Ihre Oberfläche und das innere Gewebe, mit Ausnahme der inneren Schleimhaut der Gedärme, waren wie verkohlt; ebenso das Peritonaeum. Leber und Milz waren mürbe, das Netz war verschrumpft, der Magen durch und durch schwarzbraun; alle Häute desselben waren erweicht und verdünnt und an seinem Fundus fand sich eine faustgrofse Oeffnung, durch welche sich die Contenta in die Unterleibshöhle ergossen hatten. Die Tunica mucosa desselben hatte allein noch einen schleimigen Ueberzug, war aber ebenfalls erweicht und schwarz. Dagegen war dieselbe Haut vom Pylorus an durch alle Gedärme bis ins Ileum gelblich weifs, vertrocknet und

verschrumpft wie in der Speiseröhre. Die Intestina crassa erschienen auf der innern Fläche von gesunder Beschaffenheit. Die Urinblase war leer und zusammengezogen.

Dieser Fall dient mit zur Bestätigung der Beobachtungun Hartwigs in Berlin, zufolge deren die Säuren das Blut nicht heller röthen, wie man gewöhnlich annimmt. Die Versuche dieses gelehrten Veterinärarztes an Hausthieren und Vögeln zeigten, dafs die Säuren, mit Ausnahme der Salpetersäure, eine dunklere Färbung des Blutes sowohl in den Arterien wie in den Venen bewirkten.

(Ausz. a. Henke's Zeitschr. f. Staatsarzneikunde XIII 421)

Vierte Abtheilung.

Miscellen.

Veränderungen in dem molekularen Zustand des Eisens.

Herr Barral, Artillerieofficier, hat interessante Beobachtungen über die Veränderungen gemacht, welchen der molekulare Zustand des Eisens bei verschiedenen Temperaturen unterworfen ist.

Auf den Eisenhämmern von Bontancourt bei Mézières wird das mittelst Holzkohlen gefrischte Eisen durch den Hammer ausgereckt; es ist dabei die Einrichtung getroffen, dafs, so oft der Hammer sich hebt, ein Tropfen Wasser auf den rothglühenden Eisenstab fällt, welches bei jedem Hammerschlag detonnirt und das Eisen vom Glühspan reinigt. Das also ausgereckte Eisen besitzt nach dem Erkalten einen körnigen Bruch. Um nun das Eisen fest (donner du nerf)

zu machen, d. h. ihm statt des körnigen einen zackigen Bruch zu geben, erhitzt man es bis zu 80° C., macht mittelst eines Meifsels Einschnitte in dasselbe und hämmert es auf der entgegengesetzten Seite, nachdem man es auf die Kante des Amboſses gelegt hat. Durch jeden Hammerschlag erhält das Eisen mehr Festigkeit und kann hernach an der Stelle des Einschnittes nur durch die kräftigsten Hämmerschläge zerbrochen werden, während vorher der Bruch bei dem ersten Hieb erfolgte.

Die meisten Hammerschmiede kennen diese Eigenschaft des Eisens, seinen molekularen Zustand zu verändern, recht gut und wissen, dafs durch obige Operation eine schlechtere Qualität desselben scheinbar viel besser wird. Nach Herrn Hachette sind demnach die Feinheit und Gleichartigkeit des körnigen Bruchs beim Stabeisen die allein sichern Kennzeichen seiner Güte.

Notiz über die Anwendung erhitzter Luft zur Beschleunigung des Abdampfens der Zuckersäfte in den Zuckerfabriken.

Hr. Brame Chevalier hat die erhitzte Luft zur Beförderung des Verdampfens der Zuckersäfte vorgeschlagen und hierzu einen sehr sinnreichen Apparat angegeben, durch welchen die heifse Luft von dem Boden der Siedekessel und den Saft durchdringend eine Menge Wasserdampf mit sich nimmt und das Verdampfen, selbst bei einer Temperatur von nur 45° sehr schnell bewirkt.

Mit diesem Apparat angestellte Versuche ergaben folgende Vortheile im Vergleich mit den früheren Methoden:

1) die Materien erleiden durch die Hitze keine Veränderung, geben eine gröfsere Ausbeute an Zucker und folglich weniger Syrup (6 — 8 pr. Ct.). 2) das Verdampfen geht um die Hälfte schneller als mittelst der gewöhnlichen Dampfkochapparate; es wird deshalb an Brennmaterial und Arbeitslohn erspart. 3) die Qualität der erzielten Produkte fällt schöner aus. 4) kann durch den Apparat gleichzeitig das Arbeitslokal, die Trockenstuben u. s. w. geheitzt werden.

Ueber das Weissbleierz und Schwarzbleierz

von

Hr. Fournet.

Man betrachtet allgemein das Schwarzbleierz als ein Zersetzungsprodukt des Weifsbleierzes, welches letztere einen gewissen Grad von Schwefelung erlitten habe. Herr Fournet untersuchte diesen Gegenstand nicht allein im Laboratorium, sondern er betrachtete auch sorgfältig die Lagerungsverhältnisse dieser beiden Substanzen und vorzugsweise die Verhältnisse der kohlensauren Bleierze zu den geschwefelten. Er fand dafs, wie man dies schon früher beobachtete, in ein und demselben Gange sich die Oxyde, Hydrate und die Salze vorzugsweise zunächst den atmosphärischen Agentien befinden, folglich zunächst der Erdoberfläche, wodurch schon angezeigt wird, dafs die in der Atmosphäre befindlichen Stoffe einen Einfluſs auf die Bildung dieser Zusammensetzungen haben mufsten. Herr Fournet hatte beim Ausbringen des silberhaltigen Bleiglanzes von Pont-Giband oft Gelegenheit zu bemerken, dafs der feste und glänzende Bleiglanz, wenn man dessen Gang von einer

gewissen Tiefe und nach der Erdoberfläche hin untersucht, in dem Maſse er sich letzterer nähert, durch Zwischenlagerung krystallinischer und erdiger Massen von kohlensaurem Blei matt wird. Dieser Umstand, wie andere ähnliche, schien ihm zu beweisen, daſs das früher vorhandene Schwefelblei durch die langsame Einwirkung des Regenwassers oxydirt worden sey. Zum Beweise dieser Behauptung führt Hr. Fournet an, daſs ein Haufen gepochten Bleiglanzes, vorzüglich wenn nach einem Regen die Sonne darauf scheine, Schwefelwasserstoff ausgebe, indem das Schwefelblei sich oxydire und sich schwefelsaures und kohlensaures Blei bilde.

Die schwarze Farbe des Schwarzbleierzes leitet Herr Fournet davon ab, daſs ein Theil des Schwefelbleies unzersetzt geblieben sey und seine Farbe dem gebildeten kohlensauren Blei mitgetheilt habe. Auch dürfte sie zum Theil von einem Silbergehalt des Bleiglanzes herrühren, welches länger als das Blei der Einwirkung der Luft und des Wassers widersteht und als Schwefelmetall das kohlensaure Blei färben muſs. Man findet auch selten das Weiſsbleierz silberhaltig, während das Schwarzbleierz stets mehr oder minder desselben enthält.

Hr. Fournet stellt sich die Frage, ob wohl die Natur mit der Verwandlung des Schwefelbleies in kohlensaures Blei ihre Arbeit beendigt habe; er zweifelt dann nach mehreren Beobachtungen, die er über eine Regeneration des Bleiglanzes machte, obgleich es noch schwer zu erklären ist, wie der Schwefel durch die Kohlensäure und letztere durch Schwefelwasserstoff verdrängt werden kann.

(Aus den Sitzungen der Pariser Akademie.)

Pharmaceutische Bemerkungen

von

Medicinalassessor Büchner.

---

1. Ol. sem. petroselin.

Ich hatte jüngsthin dasselbe zu bereiten, wozu ich 8 Pf. guten kräftigen Samen verwendete. Ich wunderte mich sehr, diesmal kaum einige Tropfen Oel zu erhalten, während ich früher reiche Ausbeute erhielt. Ich liefs daher das ganze Wasser nochmals in die gereinigte Blase zurückgiefsen. Dabei machte ich die, so viel ich weifs neue Beobachtung, dafs das sämmtliche Oel sich auf dem Boden des Gefäfses abgelagert hatte — ein Fall, der bei inländischen Gewächsen bekanntlich selten vorkommt.

2. Apothekergewicht.

Seit der so löblichen Einführung eines Normal-Apothekergewichts im Grofsherzogthum Hessen sind die Apotheker des Landes streng verpflichtet, ihr Gewicht stets ganz genau damit übereinstimmend zu unterhalten. So schön und leicht dies klingt, so ist es doch nur in einer gewissen Grenze möglich. Ich habe mich aufs genaueste überzeugt, dafs bei dem gewöhnlichen Gebrauche die Gewichte bei Abhaltung von Nässe und Putzen binnen zwei Monaten merklich leichter werden, wie dies von einer Drachme abwärts bei einer $^1/_{50}$ — $^1/_{60}$ Gran zeigenden Wage leicht wahrgenommen werden kann, und bei den schwereren Stücken ist der Verlust deren Schwere gegen die leichteren proportional. Da nun die Abnutzung nicht auf einmal sondern nur allmälig erfolgt, so mufs der Visitator bei sehr empfindlicher Wage die Gewichte stets zu leicht finden, er mag kommen wann er will. Es mufs daher nothwendig vorerst das Maximum festgestellt

Digitized by Google

werden, um welches ein Gewicht zu leicht oder zu schwer seyn darf, wenn der Apotheker nicht unverschuldet in Unannehmlichkeiten kommen soll. Nach meiner Meinung dürfte bis ein Procent nicht in Beachtung zu ziehen seyn.

3. Methode leichtes Gewicht zu reguliren.

Die Apotheker unseres Landes besitzen alle eine Menge zu leichtes Gewicht. Mancher hat schon versucht, durch Einkochen und Eingiefsen von Blei, durch Einsetzen von Schräubchen und auf andere Weise es dem Normalgewicht gleich zu stellen; aber alle zeitherigen Methoden, bei der Kostspieligkeit und Unsicherheit, indem solche Einsätze leicht abspringen und dadurch gröfsere Nachtheile entstehen können, entsprachen nur sehr dürftig dem Zwecke. Ich glaube daher meinen Collegen einen willkommenen Dienst durch Angabe einer sehr unkostspieligen und sicheren Methode zu erzeigen. Man reinigt die Gewichte auf irgend eine Weise vollkommen, bringt sie dann, bis zu einem halben Scrupel herab in schmelzendes ganz reines Zinn unter Zusatz von etwas trocknem Salmiak, läfst sie leicht bewegt ein paar Minuten darin, zieht sie sodann mittelst Zängelchen heraus, und reibt sie auf einer Platte mit Sand und Wasser auf allen Seiten bis zum Normalstande ab; die auf gleiche Weise gereinigten Gran-Stücke dagegen werden nur wenig an einer Ecke ins schmelzende Zinn getaucht.

4. Knochenphosphorsäure.

Um den zur Reinigung der (nach Geigers Vorschrift bereiteten) Phosphorsäure aus Knochen beigemischten Weingeist wieder zu gewinnen, wurde derselbe aus einer Glasretorte vollkommen abgezogen. Das Destillat hatte einen, nur bei genauer Prüfung kaum merklichen Geschmack und Geruch angenommen. Die rückständige Säure, obschon frü-

her ungefärbt, war ungetrübt, aber gelblich und zeigte dies auch nach der gesetzlichen Verdünnung. Ich erhitzte sie deshalb in einem Schmelztiegel. Hierbei entwickelte sich, unter fortwährendem Aufsteigen und Schäumen eine grofse Menge ölbildendes Gas, welches ich von Zeit zu Zeit anzündete. Die Erklärung ist leicht. Es bildet sich nämlich bei vorhandener Schwefelsäure mit Weingeist: Weinschwefelsäure, welche nach völligem Abzug des Weingeistes und fortdauernder Erhitzung in 1 Schwefelsäure und 2 ölbildendes Gas zerfällt. Wirklich bewies dies auch die genauere Prüfung, indem eine Barytauflösung anfangs nicht die mindeste, wohl aber nach einigen Wochen starke, auch auf Zusatz von reiner Salpetersäure nicht verschwindende Trübung in der verdünnten Säure erzeugte. Es möchte daher wohl sehr oft Schwefelweinsäure in der Knochenphosphorsäure vorkommen *).

*) Die Behandlung der gypshaltigen Phosphorsäure mit Weingeist halten wir für durchaus überflüssig. Man kann aus Knochen eine ganz vollkommen kalk- und schwefelsäurefreie Phosphorsäure gewinnen, wenn man ein gehöriges Verhältnifs Schwefelsäure anwendet. Zu diesem Zweck nimmt man gleiche Theile concentrirte Schwefelsäure und weifs gebrannte Knochen, verdünnt die erstere mit einem gehörigen Verhältnifs Wasser und läfst 12 bis 24 Stunden an einem mäfsig warmen Ort digeriren. Nach der Filtration der kalkhaltigen Säure wird sie zu einem Syrup abgedampft, und dieser kalt so lange mit neuer concentrirter Schwefelsäure versetzt als sich noch Gyps ausscheidet; man setzt Wasser zu und filtrirt oder preſst durch ein Leintuch; man dampft aufs neue ab und versucht, ob Schwefelsäure in der concentrirten Flüssigkeit noch einen Niederschlag bewirkt. Bleibt der saure Syrup ganz klar, so dampft man in einer Platinschale ab und glüht die Säure in einem grofsen mit einem Deckel versehenen Platintiegel. Die Säure ist nach diesem Verfahren frei von Kalk und Schwefelsäure.

Da sich bei Behandlung der Phosphorsäure mit Weingeist Weinphosphorsäure erzeugt, so mufs oben erwähntes Phäno-

men, welches allgemein und von Jedem gekannt ist, der sich mit der Bereitung dieser Säure und der Reinigung mittelst Weingeist beschäftigt hat, jederzeit eintreten.

D. R.

Danksagung.

Durch Herrn Apotheker Stein in Frankfurt am Main empfing ich heute 28 fl. als milde Beiträge zu meiner Unterstützung für dieses Jahr, und zwar von:

Herrn	Apotheker	Hörle	in	Frankfurt	4 fl.	
»	»	Sänger	»	»	4 »	
»	»	Buchka	»	»	2 »	
»	»	Engelhardt	»	»	3 »	
»	Materialist	Mettenheimer	»	»	2 »	
Frau	Apotheker	Maier	»	»	3 »	30.
Herrn	»	Ohlenschlager	»		1 »	
»	»	Trapp	in	Friedberg	2 »	
»	»	Stein	in	Frankfurt	6 »	

Mit den aufrichtigsten Segenswünschen für das Wohl meiner Gönner habe ich auch diesen neuen Beweis Ihrer edlen Theilnahme erhalten und sage den gerührtesten und herzlichsten Dank dafür.

Lauffen am Neckar d. 11. Feb. 1834.

Ernst Friedrich Plebst.

Verbesserung.

Seite 145 Zeile 5 von unten setze vor Fig. I: Tafel I; so wie denn sämmtliche angezeigte Figuren jenes Aufsatzes sich auf diese Tafel beziehen.

Erklärung.

Ueber die Zeit, zu welcher das Benzin von Herrn Professor Mitscherlich durch Erhitzen eines Gemenges von Benzoesäure und Kalkerde dargestellt wurde.

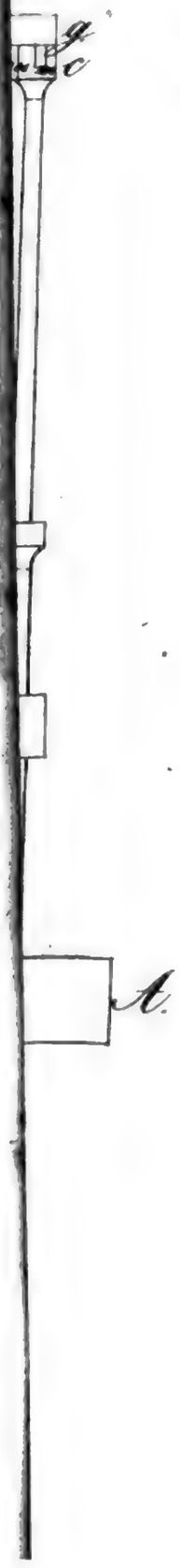
Gelegenheitlich des Nachtrags der Redaction über das *Benzol*, S. 48 dieses Bandes der Annalen, theilte uns Herr Prof. Mitscherlich die Nachricht mit, dafs er dasselbe bereits im Monat Mai vorigen Jahrs dargestellt und seinen Zuhörern so wie vielen seiner Freunde im Sommersemester gezeigt habe. Seine Abhandlung darüber war Ende Julis so geschrieben wie sie in Poggendorffs Annalen abgedruckt ist, was Poggendorff selbst bezeugt. Ende Julis oder Anfang Augusts schickte derselbe Benzol an Faraday, wie auch ein Schreiben von Letzterem bezeugt; ebenso schickte er an Berzelius.

Wir gaben die Nachricht von Peligots Vorlesung der Vollständigkeit der Geschichte wegen über diese Materie, und ersehen aus den Mittheilungen des Herrn Professor Mitscherlich, dafs er das Benzol früher entdeckte, als Peligot die Resultate seiner Untersuchungen der Akademie mittheilte. — Nach Faradays Entdeckung des Doppeltkohlenwasserstoffs konnte wohl von keinem Prioritäts-Streit über diesen Gegenstand die Rede seyn, da es sich voraussehen liefs, diese Verbindung bilde sich auf vielfache Weise durch Zerstörung organischer Körper in der Hitze. (Man vergl. auch noch Poggend. Annalen Bd. XVII S. 367, über die Zerlegung der Hippursäure durch Aetzkalk in der Hitze.)

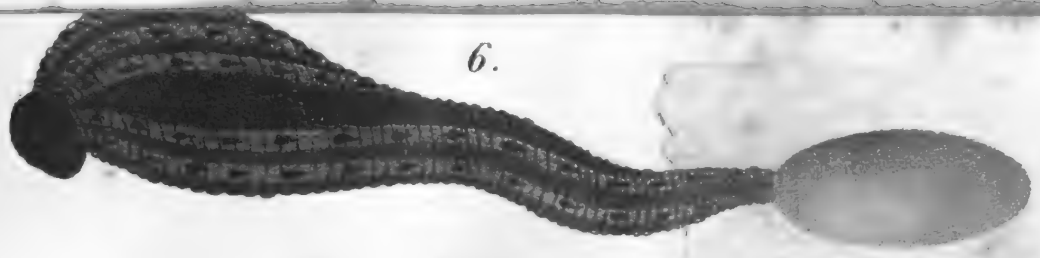
D. R.

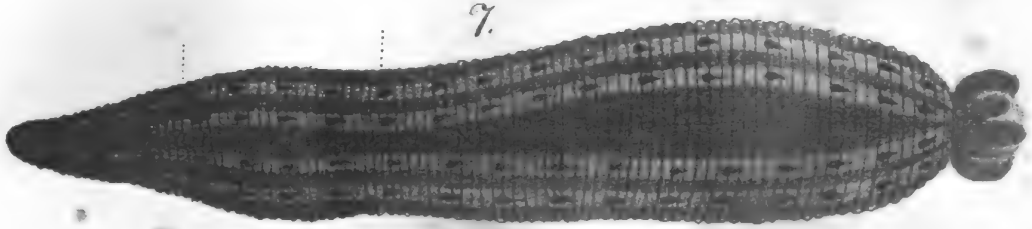
(Annalen d: Pharmaz: 1834. Febr:)

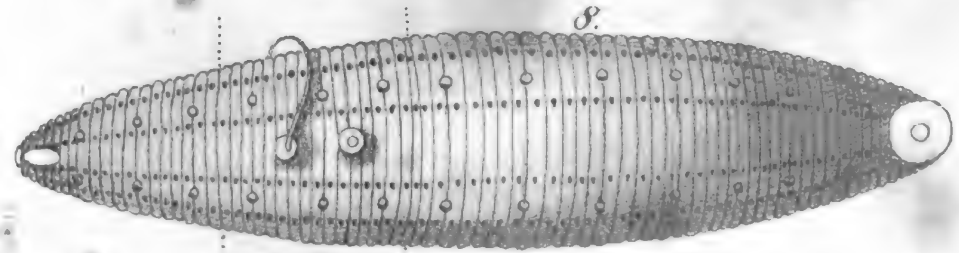
Tafel: 1.

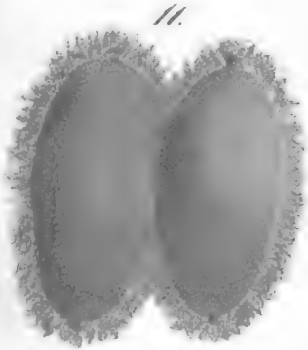


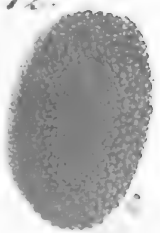
Digitized by Google


6.


7.


8.


11.


12.

13.
a.
a.
a.
14.
b.
b.
b.
15.
c.

ANNALEN
DER PHARMACIE.

IX. Bandes drittes Heft.

Erste Abtheilung.

Physik, Chemie und pharmaceutische Chemie insbesondere.

Maximum der Dichtigkeit aller Salzauflösungen

von

Hr. Despretz.

Hr. Despretz hat seine früheren Versuche über diesen Gegenstand wiederholt und gefunden, dafs alle Salzlösungen ein wohl bestimmtes Maximum der Dichtigkeit besitzen.

Dieses Maximum sinkt um so weiter unter den Gefrierpunkt herab, je niedriger der letztere ist. So z. B. fand Hr. Despretz bei der Kochsalzlösung, welche derselbe von 0,006 bis zu 0,074 Salzgehalt prüfte, dafs eine Lösung, deren Gefrierpunkt bei — 4,3° liegt, ihr Maximum der Dichtigkeit bei — 16,5° hat, d. h. ungefähr 12° unter dem Gefrierpunkt. Dem Gang der Resultate folgend findet man, dafs eine Lösung, welche den 4ten Theil des Salzes enthält, das sie aufzunehmen vermag, ihr Maximum bei — 21° haben müfste, d. h. bei dem Punkte, wo durch die Kälte das Gefrieren des Salzes und des Wassers bewirkt wird. Es ist zu vermuthen, dafs es für alle Salzlösungen gleichfalls ein Maximum der Dichtigkeit gibt, bis zu dem Augenblick, wo das Salz durch das Gefrieren von dem Wasser getrennt wird.

Hr. Despretz verspricht über diesen Gegenstand eine detaillirte Abhandlung, sobald er alle seine Versuche beendigt haben wird, welche wie er sagt grofse Schwierigkeiten darbieten, da oft das Gefrieren eintritt, ehe man noch alle nöthigen Zahlen aufnehmen konnte.

Darstellung eines weissen Phosphors.

Die Farbe des Phosphors wird in den neuern Handbüchern der Chemie gewöhnlich blafsgelb, auch blafsgelblich weifs (Geigers Handb. 4te Aufl. 280) angegeben, während sie in den ältern meistens als wachsgelb angegeben wurde. Mitscherlich führt S. 49 seines Lehrbuches an, dafs der Phosphor fast ganz farbenlos mit einem unbedeutenden Stich ins Gelbe dargestellt werden könne, besonders wenn er aus einer Auflösung in Schwefelphosphor krystallisirt. Ist er roth oder hat er eine weifsliche Rinde, so erhält man ihn vollkommen klar wenn er unter Wasser geschmolzen wird, welches etwas kaustisches Kali oder Ammoniak enthält.

Böttger hat kürzlich ein Verfahren bekannt gemacht, nach welchem man den Phosphor schneeweifs erhalten kann. Dieses Verfahren ist bereits im VIII. Bande dieser Annalen beschrieben. Es besteht in Erhitzen des Phosphors unter Schwefelalkohol und nachherigem Zusatz von kaustischem Kali u. s. w. Ich habe dieses Verfahren wiederholt und darnach in kurzer Zeit einen sehr schönen vollkommen schneeweifsen Phosphor erhalten. Auch den Phosphor, der bei der Bereitung des selbstentzündlichen Phosphorwasserstoffgases unter dem Sperrwasser der Wanne sich in kleinen Kügelchen mehr oder weniger abgelagert findet, habe ich meistens sehr weifs gefunden, ohne einen Stich ins Gelbe.

Br.

Digitized by Google

Ueber die Einwirkung des Stickoxydgases auf Eisenoxydulsalze

von

Hr. Peligot.

Priestley bemerkte zuerst, dafs das Stickoxydgas in ziemlich grofser Menge von dem schwefelsauren Eisenoxydul aufgenommen wird. Diese Thatsache, welche man vergebens in der Eudiometrie anzuwenden versuchte, war seit langer Zeit vereinzelt und unerklärt geblieben. Hr. Peligot stellte, um diese Lücke auszufüllen eine Reihe von Versuchen an, welche ihn zu dem Beweis führten, dafs nicht allein alle auflöslichen Eisenoxydulsalze die Eigenschaft besitzen, eine gewisse Menge Stickoxydgas aufzunehmen, sondern dafs auch die Eigenthümlichkeit der mit dem Eisenoxydul verbundenen Säure keinen Einfluſs auf die Verbindung besitzt und dafs die absorbirte Menge von Stickoxyd der Basis proportional ist.

Hr. Peligot gelangte zu diesem merkwürdigen Resultat unter Anwendung zweier verschiedenen, sich gegenseitig controllirenden Methoden, indem er einerseits die Quantität des absorbirten Stickoxyds bestimmte und die Gewichtszunahme der Eisenoxydullösung mit in Rechnung brachte und andrerseits, indem er das Volum des absorbirten Gases bestimmte. Er überzeugte sich aufserdem, dafs die berechnete Menge des absorbirten Gases genau mit derjenigen übereinstimmt, welche man durch den Versuch findet; es ist demnach kein Zweifel mehr über diesen Punkt.

Da eine gegebene Menge Eisenoxydulsalz immer ein und dieselbe Quantität Stickoxyd aufnimmt, so hält Hr. Peligot die Existenz einer Verbindung dieser beiden Körper in bestimmten Verhältnissen für wahrscheinlich. Er fand auch in der That, dafs auflösliche Salze, welche mit den Eisenoxy-

dulsalzen durch doppelte Wahlverwandschaft unauflösliche Niederschläge geben, mit letzteren, wenn sie mit Stickoxyd gesättigt sind, Niederschläge geben, welche aufgenommenes Gas gebunden enthalten; allein diese Verbindungen sind so wenig beständig, dafs man ihre Eigenschaften nicht studiren kann.

Es ist bemerkenswerth, dafs das in diese unbeständigen Verbindungen eingehende Stickoxyd genau so viel Sauerstoff enthält als nöthig wäre, um das in der Verbindung enthaltene Eisenoxydul in Oxyd zu verwandeln. Herr Peligot gründet auf diese Beobachtung die Meinung, als sey das Stickoxyd mit dem Eisenoxydul als solchem verbunden und als spielten diese beiden Oxyde mit einander vereinigt die Rolle einer einzigen Base.

Ueber einige neue Produkte, welche sich durch die Einwirkung der Alkalien auf fette Körper bei hoher Temperatur bilden

von

A. Bussy *).

(Annales de chimie et de physique, Aout 1833.)

Im Verlauf der organisch chemischen Untersuchungen bieten sich ziemlich häufig neue Körper der Aufmerksamkeit des Beobachters dar. Wollte derselbe sich aber nur darauf beschränken, deren Eigenschaften auszumitteln und deren wahrscheinliche Anwendbarkeit anzugeben, so würde er blos

*) Wir geben diese schöne Arbeit vollständig, indem sie sich an die Versuche über das Benzol anreiht und gleichsam eine Fortsetzung davon bildet. D. R.

die Hälfte seiner Aufgabe gelöst und der Wissenschaft durch Anhäufen neuer Produkte keinen grofsen Gewinn gebracht haben. Zur Förderung der Wissenschaft ist hauptsächlich nothwendig, dafs man die Reaktionen studirt, mittelst welcher die organischen Produkte sich eins in das andere verwandeln, die Verhältnisse feststellt, in welchen sie durch ihre Zusammensetzung zu einander stehen und die Verhältnisse der Abstammung zwischen dem Hauptprodukt und den daraus entstandenen ausmittelt, damit man leicht das Gesetz dieser Modifikationen übersehen und sie auf eine systematische Weise ordnen kann.

Hauptsächlich von diesem Gesichtspunkte ausgehend habe ich die jetzt zu beschreibenden neuen Produkte studirt, in der Ueberzeugung, dafs uns die Elemente eines guten Systems der organischen Chemie noch fehlen und dafs die Fortschritte in diesem Theil der Wissenschaft für den Augenblick von der Beharrlichkeit der Chemiker und der Vervielfachung der Untersuchungen abhängen.

Schon vor einigen Jahren haben Hr. Le Canu und ich gezeigt, dafs man beim Erhitzen gewisser fetter Körper, besonders thierischen Ursprungs, als Zersetzungs-Produkt derselben ein Gemisch von Oelsäure, Margarinsäure nebst andern Pyrogensubstanzen erhalte; allein dies verhält sich nicht mehr also, wenn man, anstatt die fetten Materien für sich allein zu destilliren, sie mit Kalk, Baryt, Strontian, Kali und Natron erhitzt.

Destillirt man z. B. 100 Gr. Talg aus einer Glasretorte mit der Hälfte seines Gewichts Aetzkalk und fängt man die Produkte separirt auf, so wird man zuerst eine flüssige, beim Erkalten fest werdende Masse erhalten, welche im Anfang der Operation fast farblos, nach und nach immer gelber wird, ihre Consistenz verliert und am Ende der Operation ganz flüssig erhalten wird.

Presst man den festen oder weichen Theil des Destillats zwischen Fliefspapier aus, so absorbirt dasselbe eine gelbe empyreumatische ölige Materie, und es bleibt eine feste glänzende perlmutterartige leicht gelbliche Materie zurück, welche man leicht durch Behandlung mit siedendem Alkohol reinigen kann, da sie sich in der Hitze in demselben auflöst und beim Erkalten gröfstentheils wieder ausscheidet. Diese Materie besitzt im Aeufsern einige Aehnlichkeit mit der Margarinsäure, allein sie unterscheidet sich von derselben durch sehr bestimmte Eigenschaften, unter andern durch die Abwesenheit aller sauren Eigenschaften und durch Unverseifbarkeit mit den Aetzalkalien, sowohl in der Hitze als in der Kälte.

Diese neue Materie, welche aufserdem noch einige merkwürdige Eigenschaften besitzt, schien mir hinsichtlich ihrer Zusammensetzung und der Analogie, welche sie mit den fetten Körpern, aus denen sie entstand, zeigen kann, eine genaue Untersuchung zu verdienen. Allein um diese mit Vortheil anstellen zu können, mufste ich zuerst die Bedingungen zu ihrer Darstellung zu vereinfachen suchen.

Die fetten Körper besitzen, wie man seit den schönen Arbeiten Chevreuls weifs, eine sehr verwickelte Zusammensetzung und verändern sich durch den Einflufs der Alkalien leicht in andere Körper saurer Natur; es war demnach ziemlich natürlich, die von der Destillation des Talgs mit dem Kalk erhaltenen Materien für das Produkt einer secundairen Wirkung des Kalks auf die früher von demselben bei einer niedrigeren Temperatur erzeugten fetten Säuren zu halten. Diese Annahme wurde durch das Experiment als wahr befunden und erlaubte mir sowohl die Operation zu vereinfachen, als auch die Theorie derselben besser auszumitteln. Ich habe daher Margarinsäure, Talgsäure und Oelsäure jede für sich allein mit Kalk destillirt und von jeder derselben

Digitized by Google

eigenthümliche Materien erhalten, von denen ich nun besonders handeln will.

Margarinsäure.

Die Margarinsäure, deren ich mich bediente, ward durch Destillation von Talg erhalten und durch Auspressen des Produkts und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt; sie schmolz bei 56°. Ich gab dieser Säure vor der durch Saponifikation erhaltenen den Vorzug, weil sie keine Talgsäure enthält und von den anhängenden flüssigen Produkten leicht gereinigt werden kann.

Mit dem 4ten Theil ihres Gewichts Aetzkalk gemischt und aus einer Retorte destillirt geht zuerst eine geringe Quantität Wasser, alsdann eine weiche Masse, aus welcher man durch Auspressen eine der aus Talg erhaltenen ähnliche Materie gewinnt. Die letzten Portionen der Säure erleiden eine vollkommnere Zersetzung, denn das am Ende der Destillation Uebergehende ist gefärbt und empyreumatisch; in der Retorte bleibt Aetzkalk, kohlensaurer Kalk und eine kleine Menge Kohle zurück, welche die Masse schwarz färbt. 40 Grm. Margarinsäure gaben also behandelt 28 Grm. festen leicht gelben, Fettflecken auf dem Papier machenden Produkts, aus welchem 22 Grm. trockene Materie erhalten wurden; diese letztere schmolz, nachdem sie von allen flüssigen Produkten befreit worden, bei 74°. Sie ward mehrmals mit siedendem Alkohol von 36° behandelt und nachdem dies 11mal geschehen, war der Schmelzpunkt der letzten Portion auf 77° gestiegen und blieb von da an beständig. Ich erhielt gleiche Resultate bei der Destillation von margarinsaurem Kalk, der durch Auflösen der Säure in schwacher Aetzlauge und Niederschlagen derselben mit Chlorcalcium erhalten worden war.

Die unter diesen verschiedenen Umständen erhaltene Materie ist, aus Alkohol krystallisirt, rein weifs, glänzend,

perlmutterartig, schmilzt wie schon angegeben bei 77°, krystallisirt beim Erkalten verworren und sieht alsdann wie Margarinsäure oder Wallrath aus. Sie leitet nicht die Elektricität, sondern wird durch Reibung oder Druck stark elektrisch, so dafs sie in einem Achatmörser gerieben an den Wänden desselben und an dem Pistill hinaufsteigt und an dem Papier anhängt, womit man sie umrührt. In einer Retorte erhitzt geräth sie in Sieden und destillirt ohne besondere Zersetzung und ohne einen Rückstand zu lassen, über. In hoher Temperatur brennt sie mit sehr glänzender Flamme ohne Rauch, ebenso brennt sie am Docht. In siedendem Alkohol von 36° ist sie löslich, allein in viel geringerer Quantität als die Margarinsäure; 1 Gr. löste sich vollständig in 50 Gr. Sie vertheilte sich dabei zuerst in kleine am Boden liegende Kügelchen, die sich erst beim Schütteln lösten. Beim Erkalten der Lösung, wie auch bei Zusatz von Wasser scheidet sie sich gröfstentheils wieder aus. In Alkohol von 40° löst sie sich im Verhältnifs von 3 zu 20 und die Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer Masse. Schwefeläther löst in der Hitze mehr als ⅕ seines Gewichts, wovon der gröfste Theil beim Erkalten wieder niederfällt, ebenso Essigäther und Terpentinöl. Mit Phosphor läfst sie sich beim Schmelzen nicht mischen, allein sie löst eine gewisse Menge desselben auf. Mit Kampfer verbindet sie sich in allen Verhältnissen. Durch siedende concentrirte Aetzkalilösung wird sie nicht verändert. Schwefelsäure färbt sie und zerlegt sie zuletzt gänzlich unter Entwicklung von schweflichter Säure. 1 Gr. mit 2 Gr. Schwefelsäure gelinde erhitzt färbte sich anfangs roth, dann braun, zuletzt dunkelschwarz und nach einigen Augenblicken war alles unter reichlicher Entwicklung von schweflichter Säure und unter kleinen Detonationen in eine kohlige Masse verwandelt. Salpetersäure greift sie nur in der Wärme sehr schwach an. In einer Röhre bei gelin-

der Wärme mit Chlor behandelt wird sie vollständig in eine farblose durchsichtige flüssige, bei gewöhnlicher Temperatur klebrige Materie verwandelt.

Diese Materie, welche ich mit dem Namen Margaron bezeichnet habe, besitzt hinsichtlich ihrer Eigenschaften einige Aehnlichkeit mit Hrn. Reichenbachs Paraffin und nähert sich demselben auch in seiner Zusammensetzung, wie man sogleich sehen wird; sie unterscheidet sich von demselben jedoch wesentlich durch ihren Schmelzpunkt, welcher bei 77° liegt, während das Paraffin schon bei 43¾ schmilzt, wie auch durch ihr Verhalten gegen Schwefelsäure, von welcher das Paraffin nicht zersetzt wird.

Zusammensetzung:

Die Analyse des Margarons ward mittelst des Liebigschen Apparats ausgeführt und in 5 Anal. wurden erhalten:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlensäure	1,51	1,51	1,505	1,504	1,506
Wasser	0,609	0,612	0,606	0,610	0,602

Im Mittel waren nach diesen Analysen 1,507 Kohlensäure und 0,608 Wasser erhalten worden und die Zusammensetzung wäre demnach in 100 Theilen:

Kohlenstoff	83,34	
Wasserstoff	13,51	(A)
Sauerstoff	3,15	

Man sieht aus dieser Zusammensetzung, dafs sich die analysirte Materie sehr dem Kohlenwasserstoff nähert. Die darin enthaltene Quantität Sauerstoff ist sehr gering und kann hinsichtlich ihrer Zusammensetzung in Atomen nur in sehr geringem Atomverhältnifs darin enthalten seyn. Um übrigens keinen Zweifel über die Gegenwart des Sauerstoffs zu lassen, behandelte ich die geschmolzene Substanz mit Kalium, welches sich damit zersetzte und eine geringe Menge brennbaren Gases erzeugte. Es ist kaum nöthig zu erinnern,

dafs die Substanz lange Zeit bei 120° im Flufs erhalten worden war, um sie so vollständig als möglich auszutrocknen.

Es ist sehr schwierig aus dieser Analyse irgend eine Formel herzuleiten, denn nähme man auch nur 1 At. Sauerstoff an, so würde man mehr als 70 Atome Wasserstoff erhalten und die Grenzen der unvermeidlichen Fehler in der Bestimmung des Wasserstoffs erlauben nicht das geringste Vertrauen zu den Atomzahlen, welche die Rechnung gibt. Hauptsächlich in ähnlichen Fällen ist es wichtig, die durch den Versuch gefundene Zusammensetzung von einem theoretischen Gesichtspunkte aus zu betrachten, welcher die Resultate zu beurtheilen und die unvermeidlichen Irrthümer zu verbessern erlaubt.

Ich versuchte in dieser Absicht zuerst das specifische Gewicht des Margarondampfs nach Hr. Dumas Methode zu nehmen, mufste aber dieses Mittel aufgeben, da eine beträchtliche Menge vor der vollständigen Verflüchtigung zersetzt ward.

Vergleicht man jedoch die gefundene Zusammensetzung mit der der Margarinsäure selbst, so findet man sehr merkwürdige Verhältnisse zwischen denselben. Die Margarinsäure besteht nach Hr. Chevreul aus:

Kohlenstoff	79,053	C^{35}
Wasserstoff	12,010	H^{65}
Sauerstoff	8,037	O^{3}

die Talgsäure nach eben demselben aus:

Kohlenstoff	80,145	C^{70}
Wasserstoff	12,478	H^{134}
Sauerstoff	7,377	O^{5}

allein aus Gründen, die mir sehr wichtig scheinen, hält Hr. Berzelius $C^{35} H^{67} O^{3}$ für die wahre Formel der Margarinsäure; so dafs wenn man $C^{35} H^{67}$ mit R bezeichnete, die beiden in Rede stehenden Säuren ein und dasselbe Radi-

kal hätten und die eine mit $R O^3$, die andere mit $R^2 O^5$ bezeichnet werden könnten. Der ganze Unterschied hängt, wie man sieht, von 2 At. Wasserstoff mehr oder weniger ab, und wenn auch die so wohl bekannte Genauigkeit des Analytikers diese Veränderung nicht zu erlauben scheint, so kann sie wohl einigermafsen durch die Schwierigkeit, mit der die von ihm untersuchten Produkte rein darzustellen sind, entschuldigt werden *).

Sey dem wie ihm wolle, so sieht man dafs sich, unter Annahme der Formel $C^{35} O^3 H^{67}$ für die Margarinsäure, dieselbe durch $CO^2 + OH^{67} C^{34}$ ausdrücken läfst. Die Formel $O^3 H^{67} C^{34}$ gibt in 100 Theilen:

C	83,38
H	13,41
O	3,21

Die analysirte Materie A gibt:

C	83,34	
H	13,51	**)
O	3,15	

*) Diese Zusammensetzungsverhältnisse waren Hrn. Chevreul selbst nicht entgangen, da er für die Talgsäure den Namen Margarichter Säure vorschlug. Diese Neuerung wäre zu der damaligen Zeit zu gewagt gewesen, würde aber jetzt durch die neueren Entdeckungen in der organischen Chemie hinlänglich gerechtfertigt seyn. Ich mufs noch hinzufügen, dafs Hr. Chevreul in seiner ersten Abhandlung über die fetten Körper bei Gelegenheit der Destillation der Margarinsäure angibt, dafs er unter den nicht verseifbaren Produkten dieser Destillation eine feste perlmutterartige Substanz bemerkt habe, welche viel Analogie mit der Margarinsäure besitze. Es wäre möglich, dafs diese Materie nichts anders als Margaron war. Es ist dies eine näher zu untersuchende Sache, deren Erklärung sich aber leicht aus der von mir gegebenen Theorie folgern liefse.

**) Die Resultate dieser Analyse fallen fast mit denen zusammen, die Hr. Pelletier von dem Amberfett erhielt. (Annales de chim. et de phys. II 51 — Diese Annalen Bd. VI S. 25.)

Diese Zahlen stimmen beinahe vollkommen mit den ersten überein, die Zusammensetzung des Margarons kann demnach durch O H^{67} C^{34} ausgedrückt werden und das Margaron wäre daher nichts anders als Margarinsäure weniger 1 At. Kohlensäure, denn O H^{67} C^{34} = O^{3} H^{67} C^{35} — CO^{2}. Um diese Zusammensetzung durch einen andern Versuch zu bestätigen, mischte ich 1 At. Margarinsäure (das in der krystallisirten Säure enthaltene Wasser in Rechnung gebracht) mit 1 At. Aetzbaryt sehr genau zusammen und erhielt in der That dieselbe Materie als Produkt und 1 At. durch etwas Kohle geschwärzten kohlensauren Baryt. Multiplicirt man die Atomzahlen der destillirten Materie mit 3, so erhält man O^{3} H^{201} C^{102} = O^{3} H^{67} C^{35} + H^{134} C^{67}, d. h. sie läfst sich ausdrücken durch Margarinsäure nebst doppelt Kohlenwasserstoff. In diesem Falle wäre sie, wie man sieht, eine Art Margarin-Aether, in welchem die Eigenschaften der Säure durch den Kohlenwasserstoff neutralisirt sind.

In dieser Hinsicht bietet diese Materie eine überraschende Analogie mit dem Pyro-Essiggeist dar, welcher nach den Analysen der HHrn. Liebig und Dumas als Essigsäure mit Kohlenwasserstoff-Hydrat betrachtet werden kann *). Das Margaron, dessen Formel C^{34} H^{67} O oder C^{68} H^{134} O^{2} ist,

---

*) In der Abhandlung, welche ich der Akademie überreichte, hatte ich den Namen Pyro-Margaringeist angenommen, wegen der Analogie der Zusammensetzung dieser Materie mit dem Essiggeist; allein nach den richtigen Bemerkungen der Berichterstatter über meine Arbeit, HHrn. Thenard u. Chevreul, mufste ich diese Benennung ändern. Ich habe dafür Margaron gewählt, substantivum femininum von Margarique. Diese Benennungsweise erleichtert die Bildung zusammengesetzter Namen und erinnert zugleich an die Stammsubstanz. Nach diesem Nomenklatur-Princip müfsten der Pyroessiggeist, Talg und Oelgeist durch Acèton, Stéaron und Oléon bezeichnet werden.

kann selbst als Kohlenwasserstoff mit Kohlensäure betrachtet werden, weil $C^{68} H^{134} O^2 = CO^2 C^{67} H^{134}$; es war demnach sehr natürlich zu schliefsen, dafs wenn man dem Margaron durch Behandlung mit Aetzalkalien in hoher Temperatur das $\frac{1}{2}$ At. Kohlensäure welches es enthält, entziehen könne, man Paraffin erhalten müsse. Dies geschieht in der That, allein auf unvollkommne Weise, weil einerseits keine Verbindung des Margarons mit dem Alkali bei niedriger Temperatur erfolgt und andrerseits beim Erhitzen des Gemisches sich das Margaron vermöge seiner Flüchtigkeit gröfstentheils der Einwirkung des Alkalis entzieht. Nichtsdestoweniger erhält man durch Destillation des Margarons mit der Hälfte seines Gewichts Aetzkalk eine Materie, deren Schmelzpunkt bei ungefähr 60° liegt und deren Eigenschaften sich denen des Paraffins nähern, während der Rückstand eine gewisse Quantität kohlensauren Kalk enthält. Ich zweifle nicht, dafs man durch öftere Wiederholung dieser Behandlung auf geeignete Weise das Margaron vollständig in Paraffin verwandeln kann. Die Margarinsäure kann man sich demnach in ihren Elementen als Kohlensäure mit Doppelt-Kohlenwasserstoff vorstellen, welche durch Entziehung von $\frac{2}{3}$ ihrer Kohlensäure durch Destillation mit Alkalien in Margaron und durch Entziehung des letzten Drittels Kohlensäure in Paraffin verwandelt wird.

Talgsäure.

Nachdem ich die Wirkung des Kalks auf die Margarinsäure untersucht hatte, ward ich durch die Analogie bewogen, die andern Fettsäuren aus demselben Gesichtspunkte zu untersuchen.

Behandelt man die Talgsäure auf dieselbe Weise wie die Margarinsäure, so erhält man ebenfalls eine der ersteren sehr analoge Materie, die aber weniger leicht schmelzbar ist

Digitized by Google

und eine etwas abweichende Zusammensetzung hat. Sie ist in 100 Theilen:

C	84,78	
H	13,77	(C.)
O	1,45	

Nach den Analysen des Hrn. Chevreul ist 1 At. Talgsäure = $O^5 H^{134} C^{70}$, welches 2 At. Basis sättigt. Scheidet man die zur Sättigung von 2 At. Basis nöthige Menge Kohlensäure ab, welche bei der Destillation der Talgsäure mit den Alkalien in der Retorte als Carbonat zurückbleibt, so hat man $O^5 H^{114} C^{70} = O^4 C^2 + H^{134} C^{68} O$. Dies gibt auf 100 Theile berechnet:

C	84,738
H	13,630
O	1,632

was beinahe genau mit der Zusammensetzung (C) übereinstimmt.

In diesem Falle wäre die mit dem Namen Stearon bezeichnete Materie ebenfalls eine Art Aether ($O H^{134} C^{68}$), dessen Formel mit 5 multiplicirt = $O^5 H^{670} C^{340} = O^5 H^{134} C^{70} + H^{536} C^{270}$, d. h. Talgsäure und Kohlenwasserstoff. Allein hier fände sich der Kohlenstoff und Wasserstoff nicht in demselben Verhältnisse wie im Doppelt-Kohlenwasserstoff. Drückt man $H^{67} C^{34}$ durch K aus, so wäre das Margaron OK und das Stearon OK^2.

Das Stearon hat die meisten äufseren Eigenschaften mit dem Margaron gemein. Durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt schmilzt es bei 86°, und ist weniger löslich in Alkohol und Aether. Das Stearon und Margaron könnten wegen ihrer Leichtverbrennbarkeit und ihrer Eigenschaft, erst in hoher Temperatur zu schmelzen, sehr gut das Wachs und andere Brennmaterialien bei Pracht-Beleuchtungen ersetzen, allein sie haben mit der Margarinsäure und Talgsäure

die Unannehmlichkeit gemein, im geschmolzenen Zustande äufserst dünnflüssig zu seyn.

Oelsäure.

Behandelt man die Oelsäure wie die beiden vorhergehenden, so erhält man als Rückstand ebenfalls kohlensauren Kalk, allein als Destillationsprodukt selbst gleich von Anfang der Operation eine flüssige Materie, welche nur Spuren fester Materien absetzt. Diese Materie ist nicht sauer, unverseifbar und scheint sich zur Oelsäure ebenso zu verhalten, wie das Margaron und Stearon zu den beiden vorhergehenden Säuren. Die Schwierigkeit, die Oelsäure rein darzustellen und das Oleon von den andern Flüssigkeiten, die sich bei der Destillation bilden können, zu trennen, haben mich bis jetzt abgehalten seine Zusammensetzung und sein Verhältnifs zur Oelsäure durch den Versuch auszumitteln.

Wenn es aber erlaubt ist, sich schon jetzt eine Ansicht über die Zusammensetzung dieses Produkts zu bilden, so ist man durch die Analogie berechtigt, es als Oelsäure minus Kohlensäure zu betrachten, und nimmt man nach Hrn. Chevreul für die Zusammensetzung der Oelsäure die Formel $C^{70} H^{120} O^5$ an, so wäre die des Oleons $C^{58} H^{120} O = C^{70} H^{120} O^5 - C^2 O^4$.

Ueber die Theorie der Pyrogensäuren

von

Pelouze.

(Aus einem Schreiben an J. L.)

Ich glaube die wahre Theorie der Pyrogensäuren gefunden zu haben und bin hierauf durch die Versuche vieler Chemiker, so wie auch durch einige von mir selbst ange-

stellte geführt worden. Nach dieser auf gute Analysen gegründeten Theorie repräsentiren alle Pyrogensäuren nebst einer gewissen Quantität Wasser und Kohlensäure, oder nur eines einzigen dieser Körper die Säure, aus welcher sie entstanden sind, in der Art, dafs wenn man Wärme auf eine vegetabilische Säure wirken läfst, durch die gehörig geleitete Einwirkung derselben eine wahre innige Verbrennung (combustion intime) der Säure geschieht, und, wie bei der Verbrennung mit Kupferoxyd, Wasser und Kohlensäure daraus entsteht. Diese Verbrennung hat nur dann ihre Grenze erreicht, wenn die neu gebildete Pyrogensäure durch ihre Flüchtigkeit oder grofse Beständigkeit sich der Verbrennung entziehen konnte. Bilden sich manchmal ölige Materien, Kohlenwasserstoffgas u. a., so kommt dies daher, dafs man den geeigneten Temperaturgrad überschritt, oder dafs die entstandene Pyrogensäure wegen der zu ihrer Verflüchtigung nöthigen hohen Temperatur theilweise zersetzt wurde und es ist sehr wahrscheinlich, dafs die Temperatur bei welcher sich die Pyrogensäure zersetzt, wenn sie sehr hoch ist, immer sehr nahe bei derjenigen liegt, wobei sich die Säure verflüchtigt; daher kommt auch die Schwierigkeit, die Pyrogensäuren ohne kohligen Rückstand zu destilliren.

Sey dem nun wie ihm wolle, das Wesentliche ist, dafs jede Pyrogensäure mit Wasser und Kohlensäure oder einem von beiden die Säure repräsentirt, aus welcher sie entstanden ist. Alle bekannten Fälle reihen sich unter dieses Gesetz.

Die beiden von Ihnen analysirten Mekonsäuren fallen uns hier zuerst auf, denn $C^7 H^4 O^9 = CO^2 + C^6 H^4 O^7$ und die Metamekonsäure kann als eine Pyrogensäure betrachtet werden. Erhitzt man Mekonsäure bis zu 220°, so giebt sie, wie beim Erhitzen in Wasser reine Kohlensäure und Metamekonsäure. Erhitzt man letztere wieder bis zu 250°, so gibt sie reine Kohlensäure und Pyro-Mekonsäure, was

Digitized by Google

sich durch $C^6 H^4 O^7 = CO^2 + C^5 H^4 O^5$ ausdrücken läfst. Hr. Robiquet hat sich überzeugt, dafs die letzte Formel genau die der sublimirten Säure ist. Sie ist dieselbe wie die frühere, wenigstens in Bezug auf das Verhältnifs der Atome.

$C^7 H^6 O^5 = CO^2 + C^6 H^6 O^3$, d. h. die Gallussäure verwandelt sich bei sehr vorsichtigem Erhitzen bei 215° einzig in *reine Kohlensäure* und eine Pyrogallussäure, ohne dafs sich eine ölige Materie bildete und Kohle hinterblieb. Herr Dumas hat bemerkt, dafs Citronensäure, vorsichtig erhitzt, nur eine Spur Rückstsnd hinterläfst; ich habe meinerseits gesehen, dafs sie unter diesen Umständen Kohlensäure, Wasser und Pyrocitronensäure gibt. In der That ist $C^6 H^6 O^6 = CO^2 + HO + C^5 H^4 O^3$.

Die Schleimsäure gibt bei der Destillation Pyroschleimsäure. Ich hatte die letztere vollkommen krystallisirt und sehr rein dargestellt und bei der Analyse derselben die Formel $C^5 H^4 O^3$ erhalten. Labillardière hatte sich geirrt, denn $C^6 H^{10} O^8 = CO^2 + H^6 O^3 + C^5 H^4 O^3$.

Ich beschäftige mich im Augenblick mit der Pyroweinsteinsäure und der Pyrochinasäure. Wenn es wahr ist, wie man es angegeben hat, dafs die Pyroweinsteinsäure auch $C^5 H^4 O^3$ ist, so gäbe es 4 isomerische Pyrogensäuren, die Pyromekonsäure, Pyroschleimsäure, Pyrocitronensäure und Pyroweinsäure.

Hr. Gay-Lussac hat gefunden, dafs die Kleesäure bei der trockenen Destillation Ameisensäure gibt; könnte man die letztere nicht als die Pyrogensäure der Kleesäure als eine Pyro-Kleesäure betrachten? man hätte alsdann $2 (CO^3 + HO) = 2 (CO^2) + HO + C^2 H^2 O^3$, was sehr gut mit den andern Pyrogensäuren übereinstimmt.

Man könnte das Gesetz der Bildung dieser Körper durch die Hitze noch weiter ausdehnen und durch Versuche, die ich angestellt habe, bin ich überzeugt, dafs alle organischen

Körper bei einem gewissen, einem jeden derselben eigenthümlichen Temperaturgrade eine identische unvollkommene Zersetzung erleiden, eine weifse Verbrennung (combustion blanche), wenn ich mich so ausdrücken darf, bei welcher sich dieselben Produkte bilden wie bei der Verbrennung mit Kupferoxyd, ohne dafs sich Spuren von öligen Materien bilden, wenn man nicht die nöthige Temperatur übersteigt. Ich werde dieses allgemeine Gesetz weiter ausführen, sobald ich noch einige Versuche gemacht habe. Ein flüchtiger Körper, der sich natürlich der Einwirkung der Hitze entzieht, gibt wenn er sauer ist und vorher mit einer Base, Kalk, Baryt u. s. w. verbunden wurde, dieselben Produkte und es hinterbleibt ein kohlensaures Salz. Der Pyroessiggeist ist so nach Ihren Analysen das Pyrogenprodukt der Essigsäure, denn $BaO\ C^4\ H^6\ O^3 = BaO\ CO^2 + C^3\ H^6\ O$. Hr. Mitscherlich erhielt bei der Destillation der Benzoesäure das Benzol, welches mit Wasser und Kohlensäure die Benzoesäure repräsentirt. Die Talgsäure und Oelsäure geben mit Kalk destillirt Materien, die Hr. Bussy Pyro-Talggeist und Pyro-Oelgeist nennt; sie stellen beide mit Kohlensäure die Säuren dar, aus welchen sie gewonnen; in der Retorte bleibt kohlensaurer Kalk zurück.

Digitized by Google

Betrachtungen über den Einfluss des Sauerstoffs auf die Färbung der organischen Produkte und über die Wirkung der schwefelichten Säure als Entfärbungsmittel

von

F. Kuhlmann.

(Recueil des mémoires de la société des sciences, de l'agriculture et des arts de Lille, Sept. 1833.)

Wenn die Farbstoffe zu denjenigen unmittelbaren Pflanzenbestandtheilen gehören, welche am meisten die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich zogen, so geschah dieses, weil ihr Studium zwei Gesichtspunkte von gleich wichtigem Interesse gewährte: einerseits um die in dieser Hinsicht noch so wenig genügende chemische Theorie aufzuklären und andererseits um die Färberei zu vervollkommnen, welche auf das Gedeihen unserer Industrie und unseres Handels einen so grofsen Einfluſs hat.

Das Studium der Farbstoffe ist in vollem Maafse der Aufmerksamkeit würdig, die man ihm geschenkt hat, denn von einer grofsen Anzahl dieser Materien ist der Verbrauch so bedeutend geworden, daſs deren Erzeugung jetzt in manchen Gegenden eine Haupt-Nahrungsquelle des Ackerbaues ist, während andere mächtige Elemente des Reichthums für unsere Schifffahrt wurden. Mit Bedauern sehen wir aber, daſs die zahlreichen angestellten Untersuchungen, obgleich sie für einige dieser Materien kostbare analytische Resultate lieferten, noch so wenig Modifikationen in dem Färbe-Verfahren selbst herbeigeführt haben, daſs die Resultate dieser Untersuchungen als einzelne bemerkenswerthe Thatsachen in den wissenschaftlichen Abhandlungen verzeichnet stehen,

während ihr Einfluſs auf die Methoden der Färberei nur noch sehr gering gewesen ist. Kaum können wir ein einziges zur Zeit des Kaiserthums in Anwendung gekommenes Verfahren anführen, welches in der Folge durch wissenschaftliche Untersuchungen modificirt worden wäre. In der That haben sich die geschicktesten Chemiker mit der Analyse des Indigos, der Cochenille, der Färberröthe, des Kampeche- und Brasilienholzes u. s. w. beschäftigt; gibt es aber ein Färbe-Verfahren, worin diese Farbstoffe angewendet werden, welches durch die von diesen neueren Arbeiten gelieferten theoretischen Kenntnisse verbessert worden wäre? Jedenfalls müssen wir zugestehen, daſs die Färbemethoden sich vereinfachen; allein dies ist weniger das Resultat des Studiums der unmittelbaren Farbstoffe, als des fortschreitenden allgemeinen Gangs der chemischen Kenntnisse, wodurch wir veranlaſst werden, aus den manufakturiellen Operationen die Anwendung aller anerkannt unnützen oft selbst nachtheiligen Produkte zu entfernen. Diesen Fortschritten verdanken wir gleichfalls die Verbannung einer groſsen Anzahl mehr oder minder seltsamer, ja oft gefährlicher Heilmittel; allein in der Heilkunst wuſste man auſserdem auch oft durch die Analyse abgeschiedene wirksame Grundstoffe anzuwenden, während in der Färberei noch keiner dieser Stoffe im isolirten Zustande benutzt werden konnte, weil entweder die Extraktion der Farbstoffe zu verwickelt und zu theuer war oder diese Materien im isolirten Zustande nicht mehr dieselben Bedingungen erfüllen, als da sie noch in den Pflanzen oder den Thieren, welche sie hervorbrachten, enthalten waren.

Eine Haupt-Ursache steht aller Vervollkommnung der Färbe-Methoden entgegen und diese ist, daſs unsere Meinungen über die Theorie der Befestigung der Farben und die Entwicklung derselben noch nicht hinlänglich fest sind.

Ich sage über ihre Entwicklung, denn wer auch nur wenig die Farbstoffe studirt hat wird bemerkt haben, dafs die Entwicklung der Farben in der Färberei von verschiedenen Umständen abhängt, welche die Nüancen mehr oder minder modificiren, so dafs eine Farbmaterie, welche gar keinen Farbstoff zu enthalten scheint, in der Färberei die reichsten und mannichfaltigsten Farben liefert. Enthält in der That die Färberröthe die glänzende rothe Farbe, so wie man sie nach den zahlreichen Operationen des Oelens und des Beizens auf den Zeugen befestigt sieht, schon fertig gebildet? oder ist sie nicht vielmehr das Resultat der Modifikationen der in dieser Wurzel enthaltenen Stoffe, durch die Einwirkung der physischen und chemischen Agentien, welche bei dem Färben angewendet werden? Diese Meinung ist keinem Zweifel mehr unterworfen, wenn man sieht, wie sehr die Farbe der Färberröthe je nach der Natur der Beizmittel variirt; anfangs gelb, wird sie mit den Alaunerdesalzen roth und mit Eisensalzen violett. Behandelt man türkischroth gefärbte, oder mittelst einer Eisenbeitze violett gefärbte Baumwolle mit Aether, so erhält man durch die Auflösung eines Theils der Farbe in dem einen, wie in dem andern Falle eine gelbgefärbte Flüssigkeit, welche weder mit Alaunerdesalzen noch mit Eisensalzen das Roth oder das Violett wieder erhält, welches sie auf der Baumwolle hatte, obgleich dieselben Elemente vorhanden sind; allein sie befinden sich nicht mehr unter denselben Umständen, wie bei dem Färben.

Die Farbe des Krapps, welche, so lange sie noch in der Wurzel enthalten, gelb ist, verändert sich demnach je nach den Agentien, mit welchen sie in Berührung kommt und nach den Umständen, welche diese Berührung begleiten; oder mit andern Worten, je nachdem sie sich mehr oder minder leicht mit dem chemischen Agens verbindet. Zeigen nicht die meisten Farbstoffe dieselben Erscheinungen? Die

Cochenille gibt mit einigen sauren Salzen befestigt Scharlachroth, während sie mit dem Alaun, einem ebenfalls sauer reagirenden Salze eine karmoisinrothe Farbe gibt. Boraxsäure wirkt auf die Farben der Cochenille, des Kampecheholzes und des Brasilienholzes wie ein Alkali. Das Zinnoxyd, wenn es auch mit einem Ueberschufs von Kali verbunden ist, wirkt gleich einer Säure auf die Farbe des Kampecheholzes, während ein Zinnoxydulsalz, obgleich sauer reagirend, mit demselben Farbstoff eine ähnliche Farbe gibt, wie die mit alkalischen Basen erhaltene.

Das oraniengelbe Brasilienholz gibt mit Wasser anfangs rothe und später oraniengelbe Auszüge; befestigt man die Farbe mittelst Alaun oder Kalk, so wird sie karmoisin- oder weinroth, während sie mit Zinnchlorid lebhaft roth ins Oraniengelbe spielend wird.

Das im Innern der Scheite oraniengelbe Kampecheholz wird in Berührung mit Luft oder mit Wasser violett; in der Färberei gibt es unter dem Einflufs der Säuren Oraniengelb, mit Alaun Violett und durch die Verbindung seiner Farbe mit Kupferoxyd Blau. Man wird demnach unvermeidlich darauf geführt, dafs die Farben meistentheils das Resultat mehr oder weniger beständiger chemischer Verbindungen sind und dafs die Farbmaterie die Farbe, welche sie in die Färberei gibt, meistens nicht fertig gebildet enthält.

Betrachten wir ferner wie leicht die Farben sich verändern, wie z. B. das Scharlachroth der Cochenille schon durch siedendes Wasser leidet, wenn wir sehen dafs die Krappfarben blos mittelst der Oel-Appretur befestigt, unmittelbar nach dem Färben nicht so gut den Säuren widerstehen als nach den Operationen des Avivirens und Rosirens, so müssen wir glauben, dafs das färbende Princip eines Farbstoffs den verschiedenen zu dessen gänzlicher Abscheidung erforderlichen Operationen nicht unterworfen werden kann,

Digitized by Google

ohne dafs derselbe mehr oder minder starke Veränderungen erleidet, woraus sich der Nichterfolg mehrerer Versuche das färbende Princip im isolirten Zustande in der Färberei anzuwenden, erklären läfst. Nicht durch die Isolation des schon modificirten Farbe-Princips werden wir zu einer schnellen Vervollkommnung der Färbe-Methoden gelangen, sondern nur durch ein gründliches Studium der Modifikationen, welche das in dem Farbstofl enthaltene färbende Princip erleiden kann. Ich glaubte demnach meine Aufmerksamkeit auf den primitiven oder normalen Zustand des Farbe-Princips in den Pflanzen oder Thieren selbst wenden zu müssen, da blos die genaue Kenntnifs der Modifikationen, welche dieses Princip durch die Einwirkung der Luft, das Wassers und der verschiedenen chemischen Agentien erleidet, uns auf eine genügende Erklärung der mannichfaltigen Erscheinungen in der Färberei führen kann.

Ich ward in dieser Untersuchungsweise durch einige einzelne von mir beobachtete Thatsachen und durch einige von mir selbst gefundene Resultate geleitet.

Seit den schönen Untersuchungen der HHrn. Chevreul, Berzelius und Liebig kann über die Theorie der Indigfärberei kein Zweifel mehr seyn. Der Indigo wird durch Berührung mit Körpern, welche eine grofse Verwandschaft zum Sauerstoff haben und ihm einen Theil desselben entziehen, vollständig entfärbt. In der Färberei taucht man die Zeuge in die Lösung dieses entfärbten Indigos und setzt sie alsdann der Luft aus, wodurch der Indigo den verlorenen Sauerstoff wieder erhält, unlöslich in Wasser wird und seine blaue Farbe wieder annimmt. Das Zeug wird hierdurch gleichförmig blau gefärbt. Diese sehr genügende Erklärung läfst sich gleich gut auf die kalte Küpe mit Vitriol anwenden als auf diejenige, die man mit Zinnoxydul und mit in einem Alkali aufgelöstem Schwefelarsenik ansetzen könnte. Bei den

Digitized by Google

warmen Küpen, der Indischen (Pottasch-Küpe) z. B. scheint die Desoxydation ihren Grund in einer verwickelteren Reaktion zu haben, den man jedoch leicht einsehen kann, weil Sauerstoff gegenwärtig seyn muſs, um die zugesetzten organischen Materien in eine kräftige Gährung zu bringen; ich glaube, daſs sich besonders in der Waidküpe und Urinküpe auch etwas Schwefelammonium bilden kann, welches dann vermöge seiner desoxygenirenden Eigenschaft wirken möchte.

Hr. Chevreul bemerkte bei seiner Analyse des Campecheholzes, daſs sich das Haematoxylin nur aus den innern oraniengelb gebliebenen Theilen dieses Holzes leicht darstellen lasse und gibt an, daſs diese Farbe unter dem Einfluſse der Alkalien begierig Sauerstoff absorbire und dadurch sehr schnell eine Zersetzung erleide.

Bei vielen Fällen hatte ich Gelegenheit Farbenveränderungen zu bemerken, die verschiedene vegetabilische Materien an der Luft erleiden.

1. So suchte ich vergebens den Grund der braunen oder schwarzen Farbe des Kautschuks in der Gegenwart von Kohle. Ich kann kaum die von verschiedenen Chemikern angegebenen Ursachen dieser Färbung für wahr halten, sondern glaube daſs sie in der bloſsen Einwirkung der Luft ihren Grund hat.

2. Sehr oft bemerkte ich daſs das Brasilien- und das Campecheholz, welche im Innern der Scheite oraniengelb sind, an der Luft und besonders an feuchter, röthlich violett werden.

3. Die grüne Schale oder das Perikarpium der Nüsse färbt sich an der Luft schwarz, ohne daſs eine Fäulniſs zu bemerken wäre.

4. Das Kartoffelkraut und besonders die Blätter und Schoten der Saubohnen schwärzen sich sehr schnell beim Trocknen an der Luft.

5. Jedermann hatte Gelegenheit zu sehen, daſs das

Digitized by Google

Mahagonyholz, wie noch eine grofse Anzahl anderer Holzarten sich an der Luft immer dunkler färben und dafs neue Mobilien im Allgemeinen blasser sind als längere Zeit an der Luft gestandene. Der Saft der unreifen Nüsse ist fast gänzlich farblos, während er an der Luft schwarzbraun wird.

6. Der Runkelrübensaft schwärzt sich an der Luft in wenigen Minuten; ebenso zeigen geschabte Kartoffeln diese Erscheinung in hohem Grade. Alle diese Modifikationen, welche man noch nicht genügend erklären konnte und die man einer anfangenden Zersetzung zuschrieb, schienen mir das Resultat einer und derselben Wirkung zu seyn.

Schon Fourcroy hatte bemerkt, dafs gewisse Pflanzensäfte die Eigenschaft besitzen, sich zu oxydiren und ich glaube, dafs der Sauerstoff unter allen diesen Umständen das färbende Princip oder die Ursache der Entwicklung der Farbe seyn müsse. Diese Meinung wird durch die nachfolgenden Versuche vollkommen bestätigt.

Frische Pulpa von Runkelrüben ward in 2 Gläser gegeben, wovon das eine mit Sauerstoff, das andere mit Kohlensäure gefüllt war: in Berührung mit dem Sauerstoff färbte sie sich nach und nach, während sie in der Kohlensäure farblos blieb. An der Luft schwarz gewordene Pulpa ward durch Zinnoxydul wieder entfärbt. Kartoffelmark schwärzt sich an der Luft in kurzer Zeit, noch schneller aber in Sauerstoffgas; Zinnoxydul und Eisenoxydul stellen den vorigen Zustand wieder her. Der Saft der Stengel und Blätter der Kartoffeln und Saubohnen wird an der Luft braun, und zwar blos durch Sauerstoffabsorbtion. Nufsschalen schwärzen sich an der Luft aus demselben Grunde; bewahrt man sie unter Abschlufs der Luft auf, so findet keine Veränderung statt. Der Milchsaft der Artischocken und der Saft des Sumachbaumes bräunen sich an der Luft, wie auch durch Oxydation mittelst Chlorkalk. Der Saft verschiedener Arten

Digitized by Google

Schwämme färbt sich mannichfaltig an der Luft, bald blau, bald schwarz. Bewahrt man einen Lakmus-Aufguſs einige Monate in einem verschlossenen Glase auf, so verliert er seine Farbe. Beim Oeffnen der Flasche zeigt sich ein Geruch nach Schwefelwasserstoff; die Luft dringt mit Heftigkeit in die Flasche, deren Inhalt sich bald wieder eben so lebhaft blau färbt wie er vorher war. Der Lakmus-Aufguſs wird ebenso durch Eisenoxydul entfärbt, erhält aber seine Farbe durch Zulassen von Sauerstoff wieder. Dasselbe geschieht, wenn man zu Lakmus-Aufguſs in einem verschlossenen Glase etwas Schwefelammonium setzt, welchem man vorher zur Sättigung eines Theils Ammonium so viel Salzsäure zusetzte, daſs es noch etwas alkalisch reagirt. Die blaue Farbe verschwindet nach einigen Minuten, kommt aber wieder zum Vorschein, sobald man Luft oder Sauerstoff zutreten läſst.

Durch etwas Salzsäure gerötheter Lakmus-Aufguſs wird durch die Entwicklung von Wasserstoffgas entfärbt, wenn man einige Stückchen Zink in die saure Flüssigkeit legt; sie erhält aber ihre rothe Farbe an der Luft wieder, wie auch, wenn man etwas Chlor zusetzt.

Diese Erscheinungen lassen keinen Zweifel über die Art der Veränderung, welche der Lakmus während seiner Fabrikation erlitten hat. Die denselben liefernde Pflanze ist weder roth noch blau, sondern die Farbe ist einzig das Resultat der Einwirkung der Luft, die durch die Gegenwart eines Alkalis erleichtert wurde. Vergleichen wir diese Thatsachen mit dem bei der Lakmusfabrikation in Anwendung kommenden Verfahren, so finden wir, daſs hier dasselbe vor sich gehen muſs, wie bei der Indigo-Bereitung, mit welcher sie die gröſste Aehnlichkeit hat.

Die Farbematerie des Indigs ist im farblosen Zustande in dem krautartigen Theilen der Pflanze enthalten und ver-

ändert sich hinsichtlich der Farbe nicht, so lange die Pflanze ihre Organisation behält; sie kann sogar in Fäulnifs übergehen ohne dafs eine Färbung eintritt, wenn die Pflanze sich nicht unter den zur Entwicklung der Farbe günstigen Umständen befindet. Sobald aber der durch die Gährung veränderte Saft bei Gegenwart eines Alkalis der Luft ausgesetzt wird, oxydirt sich der Farbstoff und fällt unlöslich als Indigo zu Boden, oder bleibt mit dem Alkali verbunden aufgelöst, wie der Lakmus. Der Farbstoff kann sich möglicher Weise auch ohne ein anderes Agens als den Sauerstoff entwickeln, allein die Oxydation des primitiven Farbstoffs geschieht unter dem Einfluſs eines Alkalis viel schneller.

Ich habe im Laufe dieser Untersuchungen oft bemerkt, dafs entfärbte Flüssigkeiten bei Gegenwart eines Alkalis viel schneller Sauerstoff absorbirten und sich färbten, als dieses durch irgend ein anderes Agens geschah. Nach den Untersuchungen des Hrn. Robiquet über die Variolaria dealbata und die Eigenschaften der Orcine war leicht zu schliefsen, dafs der Farbstoff der Orseille durch desoxydirende Körper dieselben Veränderungen erleiden würde als der Lakmus, da dieselbe nach einem ähnlichen Verfahren gewonnen wird.

Ein Orseille-Dekokt, in verschlossener Flasche mit Eisenoxydul behandelt, verliert sehr bald seine karmoisinrothe Farbe und nimmt dafür eine gelbe an. Diese Flüssigkeit absorbirt die Luft äufserst rasch unter Wiederannahme ihrer früheren Farbe. Wasserstoffgas im status nascens und ein Schwefelalkali verhalten sich damit auf ähnliche Weise wie mit Lakmus. Die verschwundene Farbe wird durch ein wenig Chlor wieder hergestellt, durch einen Ueberschufs desselben aber ganz zerstört. Dies sind die Resultate, welche die aus krautartigen Pflanzen gewonnenen Farbstoffe geben. Sie erlauben von jetzt an eine Meinung über die Erzeugung dieser Farben bei deren Bereitung und über den Farbstoff

in der Pflanze zu gründen. Jedenfalls aber werden diese Resultate, wenn sie sich nur auf diese Bereitungsweisen erstrecken, so merkwürdig sie auch sind, keinen besondern Einfluſs auf die Theorie der Farben im Allgemeinen haben. Die nachfolgenden Versuche wurden in der Absicht angestellt, um zu sehen ob die so eben entwickelte Theorie der Färbung auch auf andere Farbstoffe anwendbar ist.

Ein Dekokt von Campecheholz ward mit Salzsäure und Zink versetzt. Das sich entwickelnde Wasserstoffgas veränderte bald die rothe Farbe des Dekokts anfangs in eine braune und zuletzt in eine gelbe; es fielen eine Menge kleiner weiſsgrauer glänzender Krystalle nieder, welche an der Luft braunroth wurden. Die gelbe Flüssigkeit absorbirte nach und nach Sauerstoff aus der Luft, ward wieder roth und lieſs bald eine karmoisinrothe krystallinische Materie fallen. Sie scheint bis auf die Oxydation mit der zuerst erhaltenen analog zu seyn. Da ich diese Materie in einer besondern Arbeit betrachten will, so beschränke ich mich hier darauf zu sagen, daſs mir die Entfärbung des Campecheholz-Dekokts durch desoxydirende Körper im Allgemeinen bewirkt werden zu können scheint, denn ich erhielt sie eben so gut mit Eisenoxydul und mit Schwefelwasserstoff. Das Dekokt mit aus schwefelsaurem Eisenoxydul durch einen Ueberschuſs von Aetzkali gefälltem Eisenoxydul in Berührung gebracht, ward gänzlich entfärbt, ohne daſs die Farbe durch Oxydation an der Luft, oder mittelst Chlor hätte wieder hergestellt werden können. Es hatte sich auch kein Lack hierbei gebildet, denn Salzsäure färbte sich mit dem zur Entfärbung gebrauchten Eisenoxyd nicht roth, wie dies der Fall ist, wenn man das Eisenoxydul aus einem mit Eisensalz-Lösung versetzten Campecheholz-Dekokt niederschlägt.

Die Wirkung des Schwefelwasserstoffs halte ich für eine desoxydirende; Hr. Chevreul, welcher diese Farbenverän-

derung des Campecheholzes durch Schwefelwasserstoff kennen lehrte, schreibt sie einer Zersetzung des Farbstoffs durch die Gegenwart der Säure und nicht einer Desoxydation zu, denn, sagt er, wenn man in eine Auflösung von Hämatoxylin, welche man vor einigen Tagen mit Schwefelwasserstoff gesättigt, unter einer mit Quecksilber gesperrten Glasglocke Kalium bringt, so bildet sich auf der Stelle Kali, welches das Haematoxylin blau färbt. Ich habe diesen Versuch wiederholt und dieselben Resultate erhalten. Schwefelwasserstoff in eine durch Kali gebläute Lösung von Hämatoxylin geleitet, zerstörte deren blaue Farbe, allein die Farbe kam wieder wenn man die Lösung durch Kochen von Schwefelwasserstoff befreite. Bewerkstelligt man das Kochen unter Ausschluſs der Luft, so kommt die Farbe nur zum Theil wieder, nie mit der früheren Intensität. Es scheint hieraus hervorzugehen, daſs, unter der Annahme einer Desoxydation des Farbstoffs durch Schwefelwasserstoff, die desoxydirte Materie selbst eine blaue Verbindung mit Kali geben könne. Ist nicht mit Wahrscheinlichkeit diesem Zustand von Unteroxydation die Eigenschaft des Hämatoxylin zuzuschreiben, mit einem Alkali verbunden begierig den Sauerstoff der Luft anzuziehen, da in diesem Falle durch die Gegenwart des Alkalis die Tendenz des Farbstoffs sich höher zu oxydiren, vermehrt wird, wie dies mit dem weiſsen Indigotin, dem Orcin und der Farbe des desoxydirten Lakmus der Fall ist.

Ein Dekokt von Brasilienholz mit Eisenoxydul und mit Wasserstoffgas behandelt, verhielt sich wie das Campecheholz-Dekokt; es ward sehr schnell durch den Wasserstoff entfärbt und aus der entfärbten Flüssigkeit setzte sich ein feurigrothes Pulver ab. In den beiden Hölzern befindet sich der Farbstoff ganz gewiſs im Zustande einer Unteroxydation, denn beide färben sich stark an der Luft, wie durch eine schwache Chlorlösung.

Das durch ein Alkali grün gemachte Infusum von rothem Kohl wird durch Schwefelammonium oder durch Eisenoxydul ebenfalls seiner Farbe beraubt. Der Saft von rothen Rüben wird durch Salzsäure karmoisinroth. Durch Zusatz von metallischem Zink wird diese saure Flüssigkeit entfärbt. Der Saft der rothen Rüben wird auch durch Schwefelammonium entfärbt, allein in beiden Fällen kommt die Farbe an der Luft nicht wieder.

Ein letzter Versuch ward mit dem Absud der Cochenille angestellt, da es interessant schien zu erfahren, ob eine von einem Thier abgesonderte Farbe in Berührung mit desoxydirenden Körpern Sauerstoff abgebe und dadurch entfärbt werde. Meine Vermuthungen wurden in dieser Hinsicht vollkommen bestätigt, denn das Entfärben und Wiederfärben konnte durch die oben angegebenen Mittel, wie bei den andern untersuchten Farben bewirkt werden. Die Desoxydation durch Wasserstoff war eine der schnellsten.

Vor solchen Thatsachen möchte man es als ein allgemeines Gesetz ansehen, dafs der Sauerstoff der vorzüglichste Farbebilder sey und dafs alle Körper, welche dieses Princip den Farbstoffen organischen Ursprungs entziehen können, durch ihre Berührung mit denselben die Farbe zerstören müssen. Man könnte aus meinen Versuchen ferner noch folgern, dafs wenn die desoxydirende Wirkung aufgehört hat, in den meisten Fällen die Luft allein, vermöge des darin enthaltenen Sauerstoffs die Farbe wieder herzustellen vermag. Man darf jedoch hierbei nicht aus dem Gesicht verlieren, dafs durch die Desoxydation in vielen Fällen die Farbe gänzlich zerstört wird und dafs auch mehrere Farbstoffe, namentlich grüne und gelbe durch versuchte Desoxydation nicht entfärbt werden konnten. Die Farbe des Chlorophylls widersteht hartnäckig. Bei den rothen und blauen Farben ist die Desoxydation am auffallendsten; übrigens stehen diese

beiden Farben unter einander in sehr nahen Beziehungen, denn sie verwandeln sich bei ihrer Verbindung mit Metalloxyden meistens die eine in die andere, so dafs es fast keinen rothen Farbstoff gibt, der nicht unter gewissen Umständen blau werden könnte, während die meisten blauen Farben in Berührung mit gewissen chemischen Reagentien roth und purpurfarbig werden können.

Meine Meinung über die Ursache der Farbe der meisten organischen Produkte stimmt vollkommen mit derjenigen des Hrn. Pelletier überein. Derselbe sagt in seiner Abhandlung über die elementare Zusammensetzung mehrerer unmittelbarer Produkte (diese Annalen Band VI S. 29): „Die Auflösung des Santalins in Aether findet nicht sogleich, sondern erst nach längerer Berührung statt und ist anstatt roth, wie die in Alkohol, oraniengelb und selbst gelb wenn man sie unter Ausschlufs der Luft bewerkstelligt. Läfst man die Lösung in Aether an der Luft freiwillig verdampfen, so erhält man das Santalin von prächtig rother Farbe, dampft man sie aber schnell unter der Luftpumpe ab, so ist die Farbe viel weniger tief, ja oft sogar gelb. Man bemerkt auch, dafs, so frei von Wasser der Aether auch sey und so wohl man das Santalin auch vorher trocknete, dennoch nach dem Verdampfen der Lösung Wasser hinterbleibt; man erhält oft sogar Eis, wenn man die Lösung schnell unter der Luftpumpe verdampft.“

„Wie soll man diese Thatsache erklären? Man möchte glauben, das Santalin verliere bei seiner Auflösung in Aether einen Theil seines Sauerstoffs, indem sich auf Unkosten des Wasserstoffs in Aether Wasser bilde und das Santalin nehme an der Luft durch Aufnahme von Sauerstoff seine rothe Farbe wieder an. Es müfsten übrigens noch andere Thatsachen hinzukommen, um diese Erklärung mit einiger Sicherheit annehmen zu können.“

Vergleicht man die entfärbende Wirkung gewisser Farb-Reagentien auf die Farbe, welche Gegenstand dieser Arbeit ist, so sieht man, dafs wenn einerseits der Saft einer grofsen Anzahl Vegetabilien dem Sauerstoff seine mannichfaltigen Farben verdankt, derselbe Sauerstoff, wenn er angehäuft ist, andererseits zerstörend auf diese Farben wirkt; in der That wirkt das Chlor allem Anschein nach nur dadurch bleichend, dafs vermittelst desselben ein Ueberschufs an Sauerstoff auf den gefärbten Stoff wirkt, nehme man nun an, indem dasselbe Wasser zerlege, oder indem es der organischen Materie selbst den Farbstoff entziehe. Die erste Hypothese hat, nach dem was man von der Wirkung des Chlors auf nicht oxydirte Farben gesehen, am meisten Wahrscheinlichkeit für sich. Man wird durch diese Betrachtungen auf den Gedanken gebracht, dafs das Verbleichen der Farben durch langes Aussetzen derselben an die Luft, hauptsächlich von der chemischen Wirkung des Sauerstoffs herrühre und dafs Wärme und Licht hierbei blos bestimmend oder erleichternd mitwirken.

Bei den Operationen des Bleichens hat das Ausbreiten der Zeuge auf die Wiese gewifs nur eine chemische Wirkung zum Zweck, und ich bin um so mehr zu dieser Meinung geneigt, da der Gebrauch des Begiefsens von mehreren Autoren für nützlich befunden und allgemein beibehalten worden ist; das Wasser scheint hierbei blos als Vehikel zu dienen, um den Sauerstoff auf die zu bleichende Leinwand überzutragen.

Aufser dem Chlor und der Luft wird zum Bleichen noch ein anderer Körper angewandt: die schweflige Säure. Untersuchen wir, wie sich die bleichende Wirkung derselben den oben betrachteten Thatsachen gegenüber erklären läfst. Gewifs kann sie, wie das Chlor, Jod, Brom, nicht dadurch wirken, dafs sie den Sauerstoff vorherrschend macht; ihre

Wirkung scheint demnach eine wahre Anomalie zu zeigen, wenn dieselbe, wie man es jetzt allgemein annimmt, keine Analogie mit dem besitzt, was wir von den desoxydirenden Körpern gesehen haben; wenn die durch schweflige Säure verschwundene Farben, wie durch das Chlor, gänzlich zerstört werden. Da diese letztere Meinung Glauben verdienen konnte, als man die Entfärbung der organischen Farben durch desoxydirende Körper im Allgemeinen noch nicht kannte, so war es wichtig, sich durch geeignete Versuche zu überzeugen, ob die schweflige Säure in der That die Farben zerstöre, oder sie nur modificire. Die nachfolgenden Versuche werden dies aufklären.

Eine Rose in ein mit schwefliger Säure angefülltes Gefäfs getaucht ward in wenig Augenblicken gebleicht; brachte man sie aber hierauf in Chlor, so erschien sogleich die Farbe derselben mit ihrem vorigen Glanze und Intensität wieder, und verschwand hierauf gänzlich durch die verlängerte Einwirkung des Chlors. Versuche mit Mafslieben und verschieden gefärbten Dahlien gaben ähnliche Resultate, nur wurden die blauen oder violetten Farben durch die unter diesen Umständen gebildete Schwefelsäure oder Salzsäure geröthet und oft kam die Farbe ehe sie gänzlich verschwand, stellenweise wieder zum Vorschein. Die gelben Blumen und der grüne Theil der Blätter widerstanden der Einwirkung der schwefligen Säure und des Chlors besser.

Wenn daher die Wirkung der schwefligen Säure nicht durch die Luft wieder zerstört wird, so kommt dies daher, dafs der Sauerstoff der Luft die schweflige Säure nicht unmittelbar in Schwefelsäure verwandeln kann, wie das Chlor. Vielleicht greift auch die Wirkung tiefer als die der andern desoxydirenden Körper. Die letzteren können übrigens, wie wir oben gesehen, gewisse Farben so zerstören, dafs man sie nicht wieder herstellen kann.

Ich muſs hier auf eine Thatsache aufmerksam machen, welche mit den in dieser Abhandlung verzeichneten Resultaten im Widerspruch steht: es ist die Modifikation welche der Saft der Purpurschnecke (Buccinum Lapillus) an der Luft, oder vielmehr am Licht zu erleiden scheint. Dieser von Colé, Reaumur, Duhamel, Stroems und Bancroff untersuchte Saft ist in dem Thiere farblos, wird aber an der Luft, nachdem er vorher verschiedene Nüancen von Grün durchlaufen, purpurroth. Bancroff schreibt diese Erscheinung einzig dem Lichte zu und sagt, sie finde in starkem Lichte schneller statt als in schwachem, schneller in den desoxydirenden als in den rothen Strahlen und besser im Wasserstoff als im Sauerstoffgas; jedoch scheint auch das Chlor die Bildung der Farbe zu befördern *). Nach Bancroff verdankte demnach diese Farbe ihre Entstehung der Desoxydation des ungefärbten Saftes; so groſs auch die Autorität eines so erfahrenen Experimentators ist, halte ich doch eine Wiederholung dieser Versuche für nützlich.

Ungeachtet der zahlreichen Resultate, welche die Ursache der Färbung der organischen Produkte zu generalisiren streben, dürfen wir uns dennoch keinen frühzeitigen Theorien hingeben, so viel Anziehendes sie auch der Imagination darbieten; ich habe deshalb durch die oben angeführten zahlreichen Beobachtungen nur eine groſse Anzahl Thatsachen zum Vergleich neben einander stellen wollen, um die Verhältnisse, in welchen sie zu einander stehen und die Anomalien, welche sie zeigen können, mehr hervorzuheben. Ein Punkt welcher sich aus dieser Arbeit am meisten hervorhebt, ist die Wichtigkeit der Rolle, welche der Sauerstoff in der Färbung spielt. Ein gründlicheres Studium dieser Rolle des Sauerstoffs wird uns auf eine vollkommnere

*) Leuchs über Farben Bd. I p. 578.

Digitized by Google

Theorie der Beizmittel und der Erscheinungen in der Färberei im Allgemeinen führen.

Ueber den Einfluss des Sauerstoffs bei der Bereitung der flüchtigen Oele und der destillirten Wasser

von

I. L. Desmarest.

(Auszug aus dem Journal de Pharmacie XIX, 163.)

Man hat seit langer Zeit bemerkt, dafs gewisse Pflanzen vor dem Austrocknen mehr ätherisches Oel geben als nach demselben. Dieses Factum wurde bei Origanum durch Baumé bestätigt.

Andererseits hatte man auch gefunden, dafs es bei der Destillation frischer Pflanzen nicht gleichgültig sey, die Operation mit kaltem oder mit kochendem Wasser zu beginnen; dafs man im ersteren Falle mehr ätherisches Oel erhalte und die destillirten Wasser trübe sind, während man im zweiten Falle wenig oder beinah kein ätherisches Oel erhalte, dafs aber die destillirten Wasser völlig klar waren und Geruch besäfsen.

Ich weifs nicht, dafs über diese auffallenden Thatsachen eine genügende Erklärung gegeben wäre und will deshalb eine solche mittheilen, die hoffentlich die Prüfung der Chemiker verdienen wird.

Man schreibt gewöhnlich die Abscheidung der ätherischen Oele einer einfachen Wirkung der Sättigung zu und glaubt hiernach, wenn man eine gröfsere Ausbeute erhält, dafs dieser Ueberschufs von einem gröfseren Gehalte in den

Pflanzen herrühre. Diese Meinung gründet sich wie man sieht, auf die Idee, dafs die destillirten Wasser nichts als Auflösungen von ätherischen Oelen sind und sie setzt voraus, dafs diese Körper, so wie sie sich zeigen, keine Veränderung erlitten haben; wenn man aber die sehr grofse Leichtigkeit berücksichtigt, mit welcher die ätherischen Oele bei Berührung mit dem Sauarstoff sich verändern, so wird man zu der Meinung veranlafst, dafs diese Wirkung weniger begrenzt ist als man annimmt, und dafs sie beginnt, sobald diese Berührung stattfindet; nichts wird alsdann verhindern, die Abscheidung der ätherischen Oele durch die Unlöslichkeit zu erklären, welche diese Veränderung ihnen ertheilt.

Wenn man darnach eine trockene Pflanze mit Wasser destillirt, so wird das ätherische Oel, welches durch die längere Berührung mit dem Sauerstoff der Luft eine Veränderung erlitten hat, weniger auflöslich, man wird folglich eine gröfsere Menge erhalten.

Dieselbe Wirkung findet statt, wenn man bei Anwendung einer frischen Pflanze die Destillation mit kaltem Wasser beginnt: der im Wasser enthaltene Sauerstoff wirkt auf das Oel und macht es unlöslich. Folglich wird es sich noch in diesem Falle abscheiden; wenn man hingegen beim Anfang der Destillation des kochenden Wassers sich bedient, oder was dasselbe ist, wenn man die frischen Pflanzen mitten in den Wasserdampf hängt, so wird das Oel nicht verändert und sich vollkommen in dem Wasser, welches destillirt, auflösen.

Aus derselben Ursache werden die ätherischen Oele, welche sich am leichtesten zersetzen, die am wenigsten damit beladenen destillrten Wasser geben und umgekehrt, wie es wirklich bei dem Zimmt-, Nelken- und Müntzen-Wasser der Fall zu seyn scheint; ihr trübes Ansehen zeigt an, dafs das ätherische Oel nur sehr unvollständig darin aufgelöst ist,

Digitized by Google

während die Klarheit des Rosenwassers, verbunden mit der Intensität seines Geruchs, deutlich zeigen, dafs es viel ätherisches Oel gelöst enthält. Dieses ätherische Oel der Rosen ist wirklich eins der am wenigsten zersetzbaren.

Man sieht hieraus, dafs die Art der Destillation, der frische oder trockne Zustand der Pflanzen, die Menge und die Temperatur des Wassers nicht ganz indifferente Umstände bei der Bereitung der destillirten Wasser und der flüchtigen Oele sind; sie können auf die Qualität und auf die Quantität der Produkte sehr influiren.

Eine andere Folgerung dieser aufgestellten Meinung ist, dafs die Verschiedenheit der Farbe, des Geruchs und der Schleimigkeit welche die exotischen Gewächse zeigen, ebenfalls nur das Resultat ihrer Veränderung seyn könnte, und dafs diese mit frischen Pflanzen bereiteten ätherischen Oele Eigenschaften besitzen würden, die von denen welche wir kennen verschieden sind. Man könnte auch aus derselben Ursache glauben, dafs es vielleicht möglich wäre, die flüchtigen Oele zu erhalten, wenn man bei Abschlufs der Luft und ohne Wasser die damit imprägnirten fixen Oele destillirte; man kann sich fragen, ob die flüchtigen Oele nicht das constante Resultat der Veränderung der subtilsten Bestandtheile seyen, welche wir nicht kennen und welche vorzüglich durch eine grofse Auflöslichkeit im Wasser sich karakterisirten. Ich werde später diese interessante Frage weiter behandeln *).

*) Dieses Raisonnement führt uns wohl um Nichts weiter in der Kenntnifs der betreffenden Gegenstände, als dieselbe bereits gediehen ist. D. Red.

Digitized by Google

Notiz über Braunkohlenöl und ein bei der trocknen Destillation von Braunkohlen erhaltenes Harz

von

Dr. Bley in Bernburg.

Briefauszug.

Hier in unserer Gegend gibt es viele Bráunkohlenlager. Bei der Untersuchung einer solchen Kohle, welche im Anhalt-Köthenschen Dorfe Preufslitz gegraben wird, fand ich durch trockne Destillation und erneute Destillation des erhaltenen wässrigen Destillates im Rückstande ein eigenthümliches braunes Harz, welches dem ächten sibirischen Castoreum täuschend ähnlich riecht, von rothbrauner Farbe ist, einen harzähnlichen, dabei aromatisch-bittern Geschmack besitzt, stark an den Zähnen klebt, in der Wärme den Castoreumgeruch höchst stark entwickelt, in der Hitze schmilzt, mit heller Flamme brennt, einen weifsen stark zum Husten reizenden Rauch gibt, eine leichte glänzende Kohle und endlich eine graue erdige Asche hinterläfst.

In Alkohol, Aether, ätherischen Oelen, Alkalien und Säuren ist dieser Stoff löslich.

Das brenzliche Oel dieser Kohle wird von einem hiesigen Arzte gegen rheumatische Beschwerden und Gicht, nach Angabe des Dr. Thaer in Berlin, in Pillenform mit Erfolg angewandt *).

*) Das Braunkohlenöl wurde vor zwölf Jahren, besonders von Dr. Lucas zu Wettin bei Halle als Mittel gegen Gicht und Lähmung empfohlen. S. Dr. Lucas Schrift: Neues u. s. w. Mittel wider die Gicht und Lähmung. Archiv V 277.

Br.

Digitized by Google

Aus 36 Pfunden der Kohle habe ich 6 Unzen des brenzlichen Oels von butterartiger Consistenz und höchst durchdringendem Geruch, dem ätherischen thierischen Oele ähnlich erhalten, und von derselben Quantität etwa gegen 40 Gran des vorhin erwähnten Harzes an Castoreumgeruch. Auch durch Sättigung des ammoniakalisch reagirenden wässrigen Destillates durch verdünnte Säuren wird dieses braune Harz erhalten, wiewohl in geringer Menge.

Ueber die Zusammensetzung der Korksäure.

Im Jahre 1822 hat Bussy eine Analyse der Korksäure angestellt (Journ. de pharmac. VIII 107), die ihm für die Zusammensetzung dieser Säure die Formel $C^4 O^2 H^6$ gab, folglich

Kohlenstoff	56,29
Wasserstoff	6,89
Sauerstoff	36,82
	100

Mach der Analyse des korksauren Bleioxydes erhielt er für die Zusammensetzung dieses Salzes

Bleioxyd	71,4
Korksäure	28,6
	100

Die Analyse der korksauren Salze, welche ich 1821 bekannt machte (Schweigg. Journ. XXXII) gibt davon sehr abweichende Resultate; ich erhielt

Bleioxyd	53,1
Korksäure	46,9
	100

Die Zusammensetzung der Korksäure bestimmte ich nach meinen damaligen Versuchen zu

Kohlenstoff	36,52
Wasserstoff	16,37
Sauerstoff	47,11
	100

Bussy hat nun im Journ. de Pharmac. eine neue Analyse der Korksäure bekannt gemacht, und dabei seiner früheren Untersuchung nahe kommende Resultate erhalten. Dieses hat mich bewogen die Korksäure ebenfalls wieder zu analysiren und ich bin dadurch zu der Ueberzeugung gekommen, dafs meine frühere Analyse durchaus unrichtig ist.

Es folgen hier zuerst die neuen Versuche Bussys (Journ. de pharmac. XIX 425).

Die nach dem gewöhnlichen Verfahren dargestellte Korksäure ist weifs, löst sich in Wasser völlig auf, schmeckt schwach sauer, wird bei 124° C. flüssig, erstarrt beim Erkalten und wenn man vor dem völligen Erstarren den noch flüssigen Theil abgiefst, bildet sich im Innern eine Höhlung, welche mit glänzenden nadelförmigen Krystallen besetzt ist.

Bei einer Temp. über 124° C. stöfst die Säure leichte Dämpfe aus, einen stechenden Geruch und sublimirt. Wenn man sie bei 100° C. genau ausgetrocknet hat und sie bei 124° schmilzt, verliert sie an ihrem Gewichte nichts; wird sie aber in einer Retorte bis zum Sieden erhitzt, so destillirt sie nach Art der gewöhnlichen fetten Säuren.

Wenn die Korksäure nicht sehr rein und gelblich gefärbt ist, so sind die zuerst überdestillirten Portionen gewöhnlich schmutzig röthlich, und die letzten sind stets unrein und gelblich gefärbt durch fremde Produkte, besonders durch die gelbe Materie, welche sich gegen Ende der Destillation aller fetten Körper bildet. Wenn die Säure rein und weifs ist, so läfst sie nur einen geringen kohligen Rück-

Digitized by Google

stand und das Produkt der Destillation wiegt fast eben so viel als die angewandte Materie; wenn man mit kleinen Mengen, 5 bis 6 Grammen, operirt; bei gröfseren Mengen ist der Verlust verhältnifsmäfsig gröfser. Die anfangs hell und durchsichtig überdestillirende Materie gesteht beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse, die noch etwas schwach empyreumatisch riecht. Uebrigens löst sich diese Säure in der Wärme in Wasser und Alkohol, woraus sie sich beim Erkalten zum Theil abscheidet und besitzt alle die übrigen Eigenschaften, welche in Berzelius Lehrbuche angeführt sind.

Die Korksäure welche ich zur Analyse gebrauchte, war durch Destillation gereinigt. Fünf Analysen mit dem Liebigschen Apparate angestellt gaben folgende Resultate:

	Korksäure	Kohlensäure	Wasser
	Grm.	Grm.	Grm.
1	1	2,017	0,716
2	0,500	1,009	0,360
3	0,500	1,029	0,376
4	0,500	0,010	0,363
5	0,430	0,867	0,308

Hieraus folgt die Zusammensetzung der Säure:

	1.	2.	3.	4.	5.
Kohlenstoff	55,774	55,8	56,4	55,85	55,74
Wasserstoff	7,945	8,0	8,3	8,05	7,96
Sauerstoff	36,281	36,2	35,8	36,10	36,30
	100				

Das Mittel der vier am meisten übereinstimmenden Analysen gibt:

Kohlenstoff	55,791
Wasserstoff	7,980
Sauerstoff	36,229
	100

Um zu sehen ob die Säure ein Hydrat sey, erhitzte ich sie in einer tiefen Glasschale mit Bleioxyd und Wasser. 3 Grammen der Säure und 6 Grammen reiner Bleiglätte wurden mit Wasser gemengt in einem Oelbade bei 110 bis 112° erhitzt, unter mehrmaliger Ersetzung des verdunstenden Wassers, so dafs das Gemenge wenigstens drei Viertelstunden die weiche Consistenz behielt, wonach es völlig eingetrocknet wurde. Mit 3 Grammen Säure operirend wurden in drei Versuchen folgende Verluste erhalten: 0,297, 0,300 und 0,310, also 9,9, 10 und 10,3 Procent, im Mittel 10,08 Procent Wasser. Ich versuchte das Bleioxyd direkt mit der Korksäure zu erhitzen, da diese letztere aber erst bei 124° schmilzt, so mufs man das Gemenge lange Zeit einer hohen Temp. aussetzen und stets fürchten, einen Theil der Säure zu verflüchtigen oder zu verändern. Sey es dafs die Verbindung auf diese Weise nicht so leicht sich bewerkstelligt, oder eine andere Ursache: ich erhielt dabei stets veränderliche Gewichte und weniger als 10 Procente Wasser.

Um das Atomgewicht der Korksäure zu bestimmen, bereitete ich eine Auflösung von 4 Grm. Korksäure in 500 Grm. Wasser, und setzte hiezu so lange eine Auflösung von drittel-essigsaurem Bleioxyde tropfenweise, bis sich kein Niederschlag mehr bildete. Der ausgewaschene und bei 100° getrocknete Niederschlag wurde durch Verbrennen analysirt.

0,5 Grm. korksaures Bleioxyd wurden in einem Uhrglase bei der Temperat. der Spirituslampe erhitzt, um so viel wie möglich die Verflüchtigung von Blei zu vermeiden; der Rückstand aus Blei und Oxyd bestehend wurde gewogen, darauf mit Essigsäure behandelt, um das Oxyd zu entfernen und das rückständige Blei von neuem gewogen. Drei auf diese Weise angestellte Versuche gaben:

	metall. Blei	Oxyd	Summe an Oxyd
1	188	91	0,293

	metall. Blei	Oxyd	Summe an Oxyd
2	169	110	0,292
3	180	98	0,292

Hiernach enthalten 500 korksaures Blei 207,6 Säure und 292,4 Oxyd; oder 1394,5 Oxyd verbinden sich mit 986,7 Säure, und das Atomengewicht der Korksäure ist 986,7.

Ich bereitete ebenfalls korksaures Silber durch Zersetzen von salpetersaurem Silberoxyd durch eine neutrale Auflösung von Korksäure in Kalilösung. Das getrocknete korksaure Silber färbt sich am Lichte.

Durch Zersetzen mittelst Wärme in einem Uhrglase erhielt ich in drei Versuchen 0,277, 0,278, 0,277 metallisches Silber von 0,5 Grm. des Silbersalzes, im Mittel 277,4 Silber oder 297,93 Oxyd für 202,07 Korksäure, so dafs ein Atom Silberoxyd, 1451,6, durch 984.6 Korksäure gesättigt wird, welche Zahl in diesem Falle das Atomengewicht der Säure seyn würde.

Wenn man nach den nachstehenden Analysen, besonders aber nach der des Bleisalzes, welche ich als die genaueste betrachte, die Zusammensetzung der Säure berechnet, so findet man die Formel $O^3 C^8 H^{12}$, welche für das Atomengewicht der wasserleeren Säure 986,373 und für ihre Zusammensetzung in 100 gibt

Kohlenstoff	61,99
Wasserstoff	7,59
Sauerstoff	30,42
	100

Die Formel für das Hydrat der Säure würde demnach seyn $O^4 C^8 H^{14} = 1098,86$. In 100:

Kohlenstoff	55,66
Wasserstoff	7,95
Sauerstoff	36,40
	100

Das Hydrat der Säure würde also 112,48 oder 10,23 Procent Wasser verlieren, die direkte Analyse des korksauren Bleis gab mir als Mittel aus drei Versuchen für die Zusammensetzung der trocknen Säure:

Kohlenstoff	61,90
Wasserstoff	7,67
Sauerstoff	30,43
	100

Diese Zusammensetzung der Korksäure nähert dieselbe den fetten Säuren, besonders den flüchtigen. Es ist in der That merkwürdig, dafs die Phocensäure, die Buttersäure, die Caprinsäure und Caproinsäure alle drei Atome Sauerstoff enthalten. Die Buttersäure besteht nach Chevreul aus $O^3 C^8 H^{14}$, so dafs der einzige Unterschied zwischen ihr und der Korksäure darin bestehen würde, dafs letztere ein Atom Wasserstoff mehr enthält. Diese Differenz erscheint sehr gering, besonders wenn man die Ungewifsheit erwägt, welche die genaue Bestimmung des Wasserstoffs mit sich führt.

So weit Herr Bussy.

Von meinen früheren Versuchen hatte ich noch einen kleinen Rest von Korksäure, welchen ich sogleich zu einer Analyse verwandte. Ich bediente mich dabei des Liebigschen Apparates. Es gaben

	Korksäure	Kohlensäure	Wasser
I.	0,650 Grm.	1,302	0,494
II.	0,215 »	0,431	0,160

Hieraus folgt für die Zusammensetzung der Korksäure:

	I.	II.
Kohlenstoff	55,385	55,430
Wasserstoff	8,444	8,269
Sauerstoff	36,172	36,301

Mit dem Reste von Korksäure bereitete ich mir korksaures Bleioxyd, durch Bildung von korksaurem Kali und Zersetzen desselben mit Bleizucker. Von diesem Bleisalze machte ich ebenfalls eine Analyse der Säure durch Verbrennung. Es wurden erhalten von:

korks. Bleioxyd	Kohlensäure	Wasser
0,708 Grm.	0,670	0,208

Da nun nach Bussy im korksauren Bleioxyde 41,52 Procent Korksäure enthalten sind, so folgt für die Zusammensetzung der Korksäure, wie sie in den Bleisalzen enthalten ist, als wasserleere Säure:

Kohlenstoff	61,971
Wasserstoff	7,861
Sauerstoff	30,168
	100

Bussys Analyse ist demnach richtig und die meinige vor zwölf Jahren angestellte ganz unrichtig. Worin der Grund dieser grofsen Differenz liege, weifs ich in der That nicht anzugeben. In einer Verschiedenheit der Substanz kann sie nicht beruhen, da die zu den vorstehenden Versuchen verwendete Säure von derselben noch ist, die ich bei meinen ersten Versuchen dargestellt habe. Da mir damals mehrere Analysen gleiche fehlerhafte Resultate gaben, so kann wahrscheinlich nur in der Construction des Apparates und in der Manipulation oder Leitung der Operation der Grund dieser Fehler liegen, die ich eben so gern hier bekenne als es mir Freude gewährt, die Richtigkeit der Analyse Bussys bestätigen zu können.

Die Säure welche ich zu meinen obigen Versuchen gebrauchte, ist nicht durch Destillation, sondern durch Zersetzung ihrer löslichen Alkalisalze gereinigt worden. Man sieht daraus, dafs beide Säuren, die destillirte und präcipitirte übereinstimmen. Ich habe zwar etwas Wasserstoff mehr

Digitized by Google

erhalten als Bussy fand, wovon ich die Ursache darin suchen möchte, dafs ich wegen eines Gebrechens an meiner Luftpumpe, das Gemenge von Kupferoxyd mit der Säure vor der Verbrennung nicht vor die Luftpumpe bringen konnte.

Was die Analysen der korksauren Salze betrifft, so habe ich etwas weniger Bleioxyd in dem korksauren Bleisalze gefunden als Bussy; ich werde indefs diese Analysen wiederholen, sobald ich mit der Darstellung frischer Korksäure fertig seyn werde, da mein Vorrath davon erschöpft ist.

Dafs die Angabe über den Schmelzpunkt der Korksäure in meiner Abhandlung auf einem Fehler beruhen mufs, geht schon daraus hervor, dafs ich selbst bei der Darstellung der Korksäure erwähnte, sie nicht in grofser Wärme zwischen Papier zu trocknen, wobei sie schmelzend sich in das Papier ziehen würde, sondern im Wasserbade. Die Säure schmilzt erst bei 123 — 124° C. Brandes.

Reagens für Weinsteinsäure.

Cooper fand, dafs wenn eine Lösung von neutralem weinsteinsaurem Natron mit einer Lösung von Platinchlorid erhitzt werde, ein schwärzliches Pulver sich ausscheide, welches in metallischem Platin besteht; er hielt dieses für ein Platinhydrat. Richard Phillips zeigte, dafs es keine solche Verbindung sey, sondern nur fein zertheiltes Platin. (S. diese Annalen Bd. VIII.)

Diese Wirkung der Weinsteinsäure schien mir auch in der Beziehung einige Aufmerksamkeit zu verdienen, um zu versuchen, in wie fern das Platinchlorid als Reagens auf weinsteinsaure Salze benutzt werden könne, mit gleichzeitiger Berücksichtigung anderer Charaktere derselben.

Digitized by Google

1 Gran Weinsteinsäure wurde in 1000 Gran Wasser gelöst, mit Kali gesättigt und die Flüssigkeit mit 5 Tropfen Platinsolution versetzt. Sie wurde erhitzt und erschien nach einiger Zeit, fast mit dem Eintreten des Kochens sehr dunkel, fast dintenartig, nach und nach setzte sich ein feiner flockig-körniger schwarzer Bodensatz ab, der Versuch wurde mit stets zunehmenden Quantitäten Wasser wiederholt und mit abnehmenden Quantitäten des weinsteinsauren Salzes. Es ergab sich daraus, dafs ½ Gran des weinsteinsauren Salzes nach Vermischen mit 10000 Theilen Wasser und Erhitzen mit Platinsolution noch einen bräunlichen Schein der Flüssigkeit ertheilte und nach und nach eine Spur von schwarzem Pulver sich absetzte.

Weinsteinsäure mit Natron oder mit Ammoniak gesättigt verhielt sich auf gleiche Weise. Ich versuchte auch die Traubensäure in dieser Beziehung. Mit Kali oder Natron gesättigt verhielt sie sich eben so wie die Weinsteinsäure gegen das Platinchlorid. Es wurde nämlich nach Erhitzen fein zertheilter Platinmohr abgeschieden. Ward dagegen Benzoesäure, Weinsteinsäure, Oxalsäure, Citronensäure und Essigsäure mit Kali gesättigt, so wurde nach Erhitzen der Auflösung dieser Salze mit Platinsolution keine Fällung von Platin bewirkt. Die Bildung des Platinmohrs auf bemerkte Weise findet unter Entwicklung von Kohlensäure statt. Br.

Weitere Erfahrungen über Rhabarbarin und Auffindung eines sehr ähnlichen oder identischen (?) Stoffs (Rumicin) in der Wurzel von Rumex Patientia

und

Vergleichung dieser Wurzel so wie der Wurzel von Rumex alpinus und der Grindwurzel mit der Rhabarbar des Handels und mehreren Rheumarten

von

Ph. L. Geiger.

Vorgelesen in der Gesellschaft für Naturwissenschaft und Heilkunde in Heidelberg, den 1sten Februar 1834.

In der Abhandlung über Rhabarbarin, S. 91 dieses Bandes der Annalen, wurde bereits angeführt, dafs *Säuren* dessen Ausscheidung aus der wässerigen Lösung befördern; spätere Erfahrungen lehrten, dafs besonders Salpetersäure hiezu geeignet sey. Man extrahirte demnach ein Pfund chinesische Rhabarbar mit Weingeist, löste das von Weingeist befreite Extract in Wasser und verdünnte die Lösung, bis sie sich stark trübte, setzte dann ziemlich viel Salpetersäure zu und liefs das Gemenge ungefähr 4 Monate unter öfterm Umrühren bei gewöhnlicher Temperatur in gegenseitiger Berührung, verdünnte dann das Ganze noch mehr mit Wasser, so lange dieses noch Trübung veranlafste, zerrieb den jetzt fast pulverigen Niederschlag mit Wasser zu feinem Brei und wusch ihn so lange mit kaltem Wasser, zuletzt auf einem Filter aus, bis das Durchlaufende nicht mehr merklich sauer schmeckte; trocknete ihn und behandelte ihn mit Aether so lange sich dieser bedeutend gelb färbte. Der gröfste Theil blieb als eine schwarzbraune Masse zurück. Die dunkelgelbe

Digitized by Google

ätherische Lösung versetzte man mit frisch gefälltem, noch feuchtem Bleioxydhydrat *). Das Bleioxyd färbte sich roth und an den Glaswandungen zum Theil violett, die Flüssigkeit war mehr entfärbt, schön hochgelb. Man destillirte den Aether von der klaren Flüssigkeit ab und verdunstete zuletzt in einer Schale bei gewöhnlicher Temperatur an freier Luft. Das so erhaltene Rhabarbarin war von ausgezeichneter Schönheit, äufserst locker, körnig, krystallinisch, von hochgelber Farbe, auf der Oberfläche und an den Wandungen der Schale mit einem purpurrothen Hauch bedeckt, der nicht mehr wahrzunehmen war als das Rhabarbarin herausgenommen und umgerührt wurde. Der Bleirückstand wurde wiederholt mit Aether behandelt, so lange er sich bedeutend gelb färbte. Durch Abdestilliren und Verdampfen zur Trockne *in der Retorte* erhielt man ein eben so schönes, nur etwas heller gelb gefärbtes Rhabarbarin ohne rothen Anflug auf der Oberfläche. Dieser bildete sich aber sogleich, wenn das ätherhaltende Rhabarbarin im noch feuchten Zustande der Luft dargeboten wurde. — Neben den gelben Körnchen bemerkte man schon mit bloſsem Auge, besonders im Sonnenschein, mehr noch unter der Lupe, viele glänzende farblose Blättchen. Diese Blättchen färbten sich mit Ammoniak viel langsamer roth als die gelben Körnchen.

Um diese wo möglich von den gelben Körnchen zu trennen und überhaupt zu versuchen, ob man es mit zweierlei Substanzen zu thun habe, versetzte man ungefähr 5 Gran Rhabarbarin mit hinreichend Aether und überschüssigem Bleioxydhydrat, welches sich beim Umschütteln prächtig purpurroth färbte; die ätherische Lösung wurde hierbei beträchtlich entfärbt; man setzte die Behandlung mit fri-

*) Diese Behandlung schlug Herr Hesse vor, um den letzten Antheil Gerbestoff, andere extractive Theile und Fett zu entfernen.

Digitized by Google

schem Bleioxyd fort, bis sich diese kaum mehr röthlich färbte; jetzt war die ätherische Lösung noch kaum merklich blafs gelblich gefärbt. Beim Abdestilliren blieb ein Hauch eines gelblichen krystallinischen Rückstandes, welcher sich mit Ammoniak blafsroth färbte. In der Flüssigkeit schwammen einige weifsliche fettige Flocken; man setzte etwas Aetzkali zu und erhitzte zum Kochen. Die Flocken schmolzen und schwammen als Oeltheilchen auf der Oberfläche, verschwanden später zum Theil, doch blieb immer eine trübe Flüssigkeit. Diese höchst geringe Beimischung ist wohl, wenn sie nicht dem Rhabarbarin anhing, von Aether ableitbarer Kohlenwasserstoff. — Das rhabarbarsaure Bleioxyd zerlegte man mit Schwefelsäure und nahm das Rhabarbarin mit Aether auf. Beim Verdunsten blieb wieder sehr schönes Rhabarbarin mit vielen krystallinischen Theilchen zurück, welches von dem ursprünglichen gar nicht zu unterscheiden war.

Man behandelte ferner etwa 4 Gran Rhabarbarin mit concentrirtem Aetzammoniak im Ueberschufs; die vollständige Auflösung erfolgte langsam und erst bei Zusatz von Wasser; übrigens konnte an dem anfangs Ungelösten keine Abweichung in der Farbe u. s. w. beobachtet werden. Die anfangs dunkel purpurrothe Auflösung färbte sich nach einiger Zeit mehr violett. Sie wurde mit Alaunlösung versetzt, so lange noch ein Niederschlag erfolgte, wozu eine grofse Menge und viel Wasser nöthig war; die Flüssigkeit konnte jedoch selbst durch einen bedeutenden Ueberschufs an Alaun nicht vollständig entfärbt werden. Man verdampfte das Filtrat in gelindester Wärme zur Trockne; der rückständige Alaun hatte eine blafsröthliche Farbe auf der Oberfläche. Beim Erhitzen wurde er etwas grau. Einen Theil behandelte man mit Aether, welcher sich gelb färbte; die Lösung hinterliefs beim Verdampfen eine Spur unverändertes Rha-

Digitized by Google

barbarin. — Den Rhabarbarlack behandelte man ebenfalls mit Aether, der sich auch damit gelb färbte und beim Verdunsten eine geringe Menge eines gelben und rothen Rückstandes hinterliefs, von noch ammoniakhaltendem Rhabarbarin. Der gesättigt violett gewordene Rhabarbarlack, mit Schwefelsäure zerlegt und mit Aether ausgezogen, bildete eine rothgelbe Lösung, die ein schmutzig violettroth-gelbes Rhabarbarin hinterliefs. Man löste es aufs neue in Aether, versetzte die wieder rothgelbe Lösung mit wenig Bleioxydhydrat, welches sich schnell violett färbte, unter fast vollständiger Entfärbung des Aethers. Durch wiederholtes Behandeln des Bleioxydes mit Schwefelsäure, Aether u. s. w. erhielt man jedoch zuletzt einen Theil ziemlich reingelbes Rhabarbarin. Es hatte sich also das Rhabarbarin durch die lange Einwirkung des überschüssigen concentrirten Ammoniaks etwas verändert, was schon die violette Färbung anzeigte; denn bei einem frühern Versuche, wo diese Einwirkung minder intensiv war, erhielt man aus dem Rhabarbarlack sogleich unverändertes Rhabarbarin (s. auch S. 91 ff. dieses Bandes).

Da nun auf keine Weise eine Trennung der krystallinischen scheinbar farblosen Theilchen von den gelb gefärbten Körperchen zu bewirken war, und sich überhaupt keine verschiedenartige Theile bei diesen Behandlungen ergaben, so mufs man das auf angeführte Art erhaltene Rhabarbarin als einen einfachen organischen Stoff betrachten, dessen scheinbare Verschiedenheit nur in dem verschiedenen Aggregatzustande der Theilchen liegt.

Da das Bleioxyd, welches zum Reinigen des Rhabarbarins diente, noch bedeutend roth gefärbt war, zerlegte man es mit verdünnter Schwefelsäure und Aether; das Bleioxyd war jetzt vollständig entfärbt und die ätherische Lösung gesättigt gelb ins Braune. Eisenoxydsalz zeigte einen Gehalt von

sogenanntem eisengrünenden Gerbestoff an; man versetzte sie demnach wieder mit wenig Bleioxydhydrat und schüttelte tüchtig, bis keine Reaction auf Gerbestoff mehr zu bemerken war. Das Filtrat hinterliefs jetzt beim Verdunsten sehr schönes Rhabarbarin, das von dem früher erhaltenen gar nicht verschieden war.

Um möglichst alles zu erschöpfen, vertheilte man den mit Aether erschöpften unlöslichen Rückstand des aus dem Rhabarbarextract mittelst Salpetersäure und Wasser erhaltenen Niederschlags mit ungefähr 3 Theilen Wasser und setzte 1 Theil concentrirte Salpetersäure zu. Es entstand bald ohne Erwärmung heftige Einwirkung; das Ganze erhitzte sich, schäumte stark unter Entwickelung rother Dämpfe, so dafs es selbst in geräumigen Gefäfsen überstieg; später unterstützte man die Einwirkung durch gelindes Erwärmen, bis sich keine Reaction mehr zeigte; dann filtrirte man das trübe Gemenge. Das Filtrat war schön braunroth, es trübte sich aber weder beim Verdünnen mit Wasser noch beim Verdampfen; zuletzt schossen Krystalle in der Lauge an, welche als Kleesäure erkannt wurden. Beim Uebersättigen der Flüssigkeit mit Aetzammoniak färbte sich diese nur schwach violettroth.

Das auf dem Filter gebliebene Unlösliche wurde mit Wasser wohl gewoschen, es hatte jetzt eine schöne braunrothe Farbe. Man digerirte es mit Aether, der sich damit sehr gesättigt bräunlich gelb färbte. Etwas von der Lösung verdunstet hinterliefs aber ein etwas schmutziges, auf der Oberfläche ziemlich roth erscheinendes Rhabarbarin, reagirte jedoch nicht auf Eisenoxydsalze. Man behandelte sie demnach wieder mit Bleioxydhydrat, welches sich schmutzig roth färbte; die jetzt schön reingelb gefärbte ätherische Lösung hinterliefs beim Verdunsten wieder schönes Rhabarbarin, was von dem früher erhaltenen gar nicht verschieden war.

Digitized by Google

Durch diese wiederholte Behandlung des geistigen Rhabarbarextrakts erhielt man aus 1 Pfund Rhabarber gegen eine halbe Unze reinstes Rhabarbarin.

Dieses verhielt sich übrigens ganz so, wie das ohne Salpetersäure u. s. w. erhaltene. Es schmolz in gelinder Hitze leicht, nahm eine Purpurfarbe an, entwickelte viele gelbe Dämpfe; stärker erhitzt verbrannte es mit heller Flamme unter Hinterlassung von Kohle, die bei anhaltendem Glühen vollständig verschwand. Mit Aetzkali geschmolzen nahm es eine tief violette, dann indigblaue Farbe an, entwickelte aber kein Ammoniak.

Sehr merkwürdig ist das Verhalten des Rhabarbarins gegen Salpetersäure. Bei gewöhnlicher Temperatur wirkt sie nicht darauf; in der Hitze löst es sich darin mit rother Farbe auf, die bald in Gelb übergeht; es entwickeln sich nur wenige rothe Dämpfe. Verdampft man die gelbe Auflösung zur Trockne, so bleibt ein gelber Rückstand, der wieder mit Salpetersäure gekocht und zur Trockne verdampft, keine weitere Veränderung zu erleiden scheint, wenigstens scheidet Wasser Rhabarbarin mit allen seinen Eigenschaften ab und es bildete sich namentlich keine Kleesäure *).

Man mengte etwas Rhabarbarin mit Salpeter und erhitzte das Gemenge ein wenig rasch im Platintiegel. Anfangs entwickelten sich viele gelbe Dämpfe, dann entstand eine glänzende Verpuffung und in diesem Augenblicke füllte sich der Tiegel mit prächtig purpurvioletten Dämpfen; bei einem neuen Versuche erschien eine hohe rothe Flamme.

*) Es bestätigen also diese Versuche die Angabe von Vaudin (Magazin für Pharmacie Bd. 15 S. 145), dafs Salpetersäure auf Rhabarbargelb, selbst beim Kochen nicht (oder nur wenig? Gr.) verändernd einwirkt, und dessen *Rhein* mufs als reines Rhabarbarin angesehen werden. Nur sind einige Bemerkungen desselben über seine Löslichkeit in Wasser u. s. w. abweichend. Auch sollen Alkalien dasselbe nur rosenroth färben, wahrscheinlich in sehr verdünntem Zustande; es soll auf glühenden Kohlen nur glimmend verbrennen u. s. w.

Digitized by Google

In concentrirter Schwefelsäure löst sich Rhabarbarin schon in der Kälte mit purpurrother bald violett werdender Farbe auf; Wasser schlägt aus der Auflösung unverändertes gelbes Rhabarbarin nieder, wie schon Brandes fand (S. 89). Beim Erhitzen der Lösung färbt sie sich mehr blau und erst beim Kochen schwärzt sie sich unter Entwickelung von schwefliger Säure.

Diese Haltbarkeit des Rhabarbarins, bei Einwirkung starker Säuren ist um so merkwürdiger, da es sonst so leicht unter Luftzutritt, besonders im feuchten Zustande und in Verbindung mit den übrigen extractiven Theilen der Rhabarber, Veränderungen erleidet (S. 94).

Auffindung des Rumicins.

Als ich bei Ausarbeitung der *Pharmacopoea Badensis* vergleichende Versuche mit *Grindwurzel (Radix Lapathi acuti)* und *Rhabarber* anstellte, bemerkte ich eine auffallende Aehnlichkeit im Verhalten der Aufgüsse Beider gegen Reagentien. Diese Aehnlichkeit trat aber noch weit stärker bei der Wurzel von *Rumex Patientia* hervor. Der Geschmack der noch etwas jugendlichen Wurzeln war auch ganz rhabarbarähnlich, nur der Geruch abweichend. Der nach Bd. VIII S. 52 dieser Annal. bereitete schön braunroth-gelbe Aufguſs wurde eben so stark durch Alkalien geröthet, wie im Durchschnitt der Aufguſs der Wurzeln von den verschiedenen Rheumarten; eben so entstand olivengrüne Verdunkelung auf Zusatz von salzsaurem Eisenoxyd, *und alle übrigen dort angezeigten Reagentien verhielten sich mit demselben ganz so wie mit den Aufgüssen der Rhabarberarten.* (Vgl. Tab A Bd. VIII S. 54.)

Der getrocknete Wurzelrückstand gab mit 6 Theilen Weingeist kalt macerirt einen gesättigt braunroth-gelben Auszug, der zur Extractdicke verdampft ein adstringirend bitterlich rhabarbarähnliches Extract hinterlieſs, welches mit viel Wasser vermischt sich stark trübte und viel schmutzig

Digitized by Google

dunkelgelb-braunes Pulver ausschied. Dieses löste sich schwierig und nur theilweise in kochendem Wasser, die gelbe Lösung trübte sich beim Erkalten, reagirte sehr schwach sauer, hellte sich auf Zusatz von Ammoniak mit schöner blutrother Farbe auf und wurde durch Eisenoxydauflösung schwarzgrün. Das in Wasser Ungelöste gab mit Ammoniak eine klare schwarzrothe Auflösung. *Kurz auch dieser Auszug verhielt sich gegen Reagentien ganz so wie die analogen Auszüge der Wurzeln verschiedener Rheumarten.* (S. Tabelle B a. a. O.)

Der jetzt ziemlich entfärbte Wurzelrückstand wurde durch jodhaltende Hydriodsäure schnell schwarz gefärbt. Die wässerige Abkochung desselben färbte sich damit tief indigblau. (Vergl. Tabelle B a. a. O.)

Der Wurzelrückstand hinterliefs beim Einäschern eine graulich weifse geschmacklose Asche, die kohlensaurer Kalk mit wenig kohlensaurer Magnesia gemengt war.

Einen Theil mit Weingeist erschöpfte Wurzel digerirte man mit Salzsäure, versetzte den Auszug mit überschüssigem Aetzammoniak, wo ein blafsrother Niederschlag erhalten wurde; diesen kochte man mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure und verdampfte das Filtrat; es schied sich viel Gips aus; man versetzte die Flüssigkeit mit etwas kohlensaurem Baryt, filtrirte aufs Neue und verdampfte in gelindester Wärme, wo Kleesäure in Krystallen anschofs.

Aus diesen Versuchen ergibt sich, dafs die Wurzel von Rumex Patientia eine ganz gleiche oder doch höchst ähnliche Zusammensetzung hat wie die Wurzeln der Rheumarten.

Um den gelbfärbenden Stoff zu isoliren und näher zu untersuchen, verfuhr man ganz so, wie mit Rhabarber. — Es wurde Anfangs Jänner dieses Jahrs die Wurzel von einem zehnjährigen Exemplare Rumex Patientia ausgegraben, die gegen 2 Fufs lang, cylindrisch-spindelförmig, ästig und

Digitized by Google

oben gegen 3 Zoll dick war; unter der dunkelbraunen Rinde zeigte sich der fleischige Theil schön hoch orangegelb und hatte ganz das Ansehen der frischen Wurzeln von Rheum, besonders *Rheum compactum* (Bd. VIII S. 48 ff. dies. Annal.). Auch der Geschmack derselben war höchst ähnlich widerlich bitter und adstringirend, doch zugleich mehr reizend scharf, eben so der Geruch gleichsam stechend reizend widerlich, frischer Grindwurzel ähnlich. Man schnitt ein Stück aus der Mitte heraus, schälte und durchbohrte es, so dafs es ungefähr die Form von Russischer Rhabarber hatte, und hing es in der Nähe des Stubenofens auf, wo die Temperatur 25° R. nicht überstieg. — Der übrige Theil der Wurzel wurde zum Theil mit der Rinde, mit Weingeist von 0,845 wiederholt extrahirt, der Weingeist vom Auszug abdestillirt und das Extract mit Wasser verdünnt, wo es sich wie das Rhabarberextract trübte und ein schmutzig dunkelgelbes Pulver ausschied, das einige Mal mit kaltem Wasser gewaschen, hierauf noch feucht mit Aether in Berührung gesetzt wurde; dieser löste einen grofsen Theil und färbte sich gesättigt braunroth-gelb. Das in Aether Ungelöste war schwarzbraun, extractartig und schmeckte stark adstringirend; die trübe wässerige Lösung wurde von salzsaurem Eisenoxyd ganz schwarzgrün gefärbt. Die ätherische Lösung hinterliefs beim Verdunsten einen braungelben Rückstand, den man mit etwas Weingeist abrieb, auf ein Filter brachte und noch ein paar Mal mit wenig Alkohol, dann mit Aether wusch. Es blieb ein lockeres satt gelbes Pulver mit einem Stich ins Grünliche.

Ein Theil *trockene geschälte*, aber ziemlich dünne, jedoch schön roth und gelb geaderte Wurzel wurde mit Weingeist extrahirt und mit dem Extract wie vorher verfahren. Man erhielt ein weit schöneres Rumicin als von der frischen, *so zwar, dafs es gar nicht von dem früher ohne Salpetersäure*

u. s. w. erhaltenen Rhaburbarin durch das Auge zu unterscheiden war; auch verhielt es sich chemisch ganz so wie jenes.

Zur Vergleichung wollen wir die hauptsächlichsten Eigenschaften beider neben einander stellen, indem wir uns hinsichtlich des Rhabarbarins auf das früher, S. 92 ff. dieses Bandes Angezeigte beziehen.

Rhabarbarin aus russischer Rhabarber.	Rumicin aus trockner geschälter Wurzel von Rumex Patientia.
Ansehen: Ein schön hochgelgelbes, sehr zartes lockeres körnig-krystallin. Pulver;	ganz eben so.
Geruch: Anfangs keiner, später fein rhabarbarartig;	eigenthümlich, schwach reizend, nach frischer Grindwurzel, abweichend vom Geruch des Rhabarbarins.
Geschmack: s. S. 92;	eben so.
Verhalten in der Hitze: ebendaselbst;	eben so, die gelben Dämpfe rochen aber abweichend. Es verflüchtigte sich auch ein Theil unverändert und ein Theil wurde verkohlt. Beim Erhitzen mit Kali konnte ebenfalls keine Ammoniak-Entwickelung wahrgenommen werden.
Löslichkeit in kaltem und heifsem Wasser, Weingeist und Aether: ebendaselbst;	nicht merkbar verschieden.
Reaction der Lösung auf Lackmus: S. 93;	ebenso.
Reaction des Rhabarbarins auf Alkalien: ebendaselbst;	Reaction des Rumicins ganz eben so.
Reaction der weingeistigen Lösung auf salzsaures Eisenoxyd: ebendaselbst;	olivengrüne Verdunkelung, bald in Braun übergehend, deutet noch auf eine Spur Gerbestoff hin.
Reaction derselben auf Zinnsolution u. Bleisolution: ebendaselbst;	eben so.

Digitized by Google

Rhabarbarin.	Rumicin.
Verhalten der alkalischen Auflösung gegen Alaunlösung: ebendaselbst;	ganz eben so.
Desgleichen gegen Zinnsolution und Bleizucker: ebendaselbst.	ganz eben so.
Wirkung des Rhabarbarins: ebendaselbst;	ein Sperling, dem man 2 Stund. vorher das Futter weggenommen hatte, bekam einen Gran Rumicin; nach ¼ Std. fand man den gröfsten Theil wieder ausgespiehen im Käfig. Dennoch bewirkte der vielleicht kaum ¼ Gran betragende Theil, welcher beim Vogel blieb, ein paar Stdn. lang viele dünne, fast wässerige, anfangs besonders stark gelb gefärbte Darmausleerungen, welche nicht eher nachliefsen, als bis der Vogel sein gewohntes Futter wieder bekam.

Man versuchte nun die weitere Reinigung des Rumicins aus frischer Wurzel von Gerbesteff und andern etwa anhängenden Theilen mit Bleioxydhydrat, jedoch zuerst ohne Anwendung von Salpetersäure zu bewirken, indem die ätherische Lösung damit geschüttelt wurde. Das Bleioxyd färbte sich bald schmutzig roth, dann *grauschwarz*. Die schön gelbe ätherische Lösung hinterliefs beim Verdampfen gelbes an der Luft im feuchten Zustande bald purpurroth, später dunkelbraun und zuletzt fast *schwarz* werdendes Rumicin! Beim Verbrennen einer Probe blieb eine Spur *gelblicher Asche*, die sich mit *Hydrothionsäure schwärzte*.

Man wiederholte diesen Versuch mit der Wurzel von Rheum compactum und andern Rheumarten. Das Bleioxyd färbte sich mit dem ätherischen Auszuge auch nach einiger Zeit schmutzig braunroth, zum Theil dunkelgrau, aber nicht schwarz; beim Verdunsten hinterliefs der ätherische Auszug

Digitized by Google

Rhabarbarin, welches an der Luft auf der Oberfläche dunkel purpurroth-braun, aber nicht schwarz wurde. Beim Verbrennen einer Probe auf Platinblech hinterliefs es nur einen Hauch graulicher Asche, in welcher Hydrothionsäure kein Blei anzeigte.

Etwa ½ Gran schmutzig gelben Absatz, der durch Verdünnen des geistigen Rumextracts mit Wasser erhalten war, kochte man anhaltend mit Salpetersäure, wie das Rhabarbarin, versetzte den gelben Rückstand mit ein wenig Salpeter und erhitzte etwas langsam. Es entwickelten sich gelbe Dämpfe, aber Verpuffung konnte diesmal nicht wahrgenommen werden. Man löste den Rückstand in Wasser, sättigte ihn mit Salpetersäure und setzte salzsauren Baryt zu; bald entstand Trübung und ein Niederschlag von Schwerspath. Es enthält also das unreine Rumicin eine Schwefelmischung, welche mit Bleioxyd eine zum Theil selbst in Aether lösliche Verbindung gibt. Sie ist die Ursache, dafs unreines Rumicin sich an der Luft mit Blei schwärzt.

Man behandelte etwas grünlich gelbes Rumicin mehrere Tage anfangs kalt, später gelinde erwärmt, mit Salpetersäure. Es nahm eine rothbraune Farbe an; wohlgewaschen und noch feucht digerirte man es mit Aether und behandelte die gesättigt rothgelbe Lösung mit Bleioxydhydrat, bis sie rein gelb erschien. Man erhielt jetzt ein schön gelbes krystallinisches Rumicin, das nur am Rande des Abrauchschälchens einen gelbbräunlichen, ins Grünliche stechenden Ring zeigte, sich übrigens an der Luft nicht schwärzte.

Um eine gröfsere Ausbeute von reinem Rumicin zu erhalten, extrahirte man eine Partie Wurzeln von Rumex Patientia mit Weingeist, behandelte das verdampfte geistige Extract mit Wasser und digerirte das ausgeschiedene unreine Rumicin mit Salpetersäure. Es entstand bald ohne angebrachte äufsere Wärme Erhitzung und sehr starkes Auf-

Digitized by Google

schäumen unter Entwickelung rother Dämpfe, wie beim Rückstand des Rhabarbarins. Auch die Rückstände von mit Aether erschöpften unreinem Rumicin zeigten ein gleiches Verhalten. Man digerirte einige Tage, bis keine Reaction mehr zu bemerken war, behandelte dann das gewaschene braune Pulver mit Aether und den ätherischen Auszug mit Bleioxydhydrat. Auf diese Weise erhielt man ein Rumicin von prachtvoller hochgelber Farbe, mit vielen krystallinischen Theilchen untermengt, welches nur auf der Oberfläche an der Luft zum Theil gelbroth, nicht schwarz wurde, und *von dem schönsten Rhabarbarin gar nicht zu unterscheiden war. Nur der Geruch war nicht rhubarberartig, sondern deutlich rumexartig. In der Hitze, gegen Reagentien, gegen Schwefelsäure und Salpetersäure verhielt es sich genz so wie Rhabarbarin; beim Kochen mit letzterer konnte auch weder Kleesäure- noch Schwefelsäure-Bildung wahrgenommnn werden.* — Bei einem Versuch erhielt man es mit vielen gröfsern goldgelben glänzenden durchsichtigen Krystallen untermengt; dieses schwärzte sich aber etwas mit der Zeit.

Die saure vom Rumicin abfiltrirte salpetersäurehaltige Flüssigkeit war orangeroth, wie die ähnliche vom Rhabarbarin, verhielt sich auch gegen Ammoniak u. s. w. wie jene. Beim Verdampfen zur schwachen Syrupdicke lieferten sich schöne Krystalle von Kleesäure. Etwas von der Mutterlauge mit Chlorbaryum versetzt, bildete einen blafsgelben Niederschlag, der gewaschen, getrocknet und mit Salpeter verpufft beim Lösen in Wasser und Uebersättigen mit Salpetersäure einen weifsen Rückstand von Schwerspath hinterliefs. Auch aus der sauren wässerigen Lösung fällte Barytsolution noch etwas Schwerspath.

Die mit Weingeist erschöpfte Wurzel wurde gepulvert, mit Aether digerirt, welcher sich bald stark gelbroth färbte. Man erschöpfte sie damit, bis der ätherische Auszug nur

Digitized by Google

noch blafsgelb erschien, behandelte diesen mit Bleioxydhydrat, welches sich diesmal sehr schön violettroth färbte, ohne sich an der Luft zu schwärzen. Der ätherische Auszug hinterliefs aber kein schönes Rumicin, eben so wenig das rumicinsaure Bleioxyd beim Zerlegen desselben mit Schwefelsäure und Ausziehen mit Aether; beide wurden mit der Zeit schwärzlich. Man behandelte demnach Sämmtliches wieder mit Salpetersäure, Aether und Bleioxyd, wie angeführt, und erhielt so eine nicht unbeträchtliche Menge schönstes Rumicin.

Weitere Vergleichung der Wurzel von Rumex Patientia mit Rhabarber.

Das oben erwähnte Stückchen geschälte Wurzel von Rumex Patientia war nach 3 Wochen vollkommen ausgetrocknet. Es hatte an Umfang sehr abgenommen, war eingeschrumpft, runzlich; zerstreute Bündel weifslicher Markstrahlen von Strohhalmsdicke und dickere ragten auf der Oberfläche hervor; diese war etwas schmutzig gelb ins Grünliche. Uebrigens war die Wurzel dicht und hart; ein scharfer Messerschnitt liefs eine schön roth marmorirte Fläche sehen.

Man raspelte die schmutzige Oberfläche ab, entfernte die fleckigen Theile, ebnete sie mehr, erweiterte das Loch und gab ihr so ganz die Gestalt von russischer Rhabarber. *Jetzt sah sie derselben so täuschend ähnlich, dafs selbst Kenner sie für feine russische erklärten und sie beigelegtem Muster von chinesischer vorzogen!* Auch im Bruch schien sie Vorzüge vor dieser zu haben, denn er zeigte sich ganz dicht und schön netzartig gelb und roth geadert und gefleckt, auf weifsem Grunde, ganz wie russische Rhabarber. Sie hat in der Hinsicht keine Aehnlichkeit mit Rhapontik oder sogenannter französischer oder englischer Rhabarber, die mehr

gerade sternförmig gestreift sind. Zerrieben gab sie ein lebhaft hochgelbes ins Rothbräunliche gehendes Pulver, welches vom feinsten Rhabarberpulver gar nicht zu unterscheiden war. Mit Wasser befeuchtet färbte sie sich eben so hoch safrangelb wie ächte Rhabarber. Eben so färbte sie den Speichel beim Kauen hochgelb. *Auch der Geschmack war von dem Geschmack der ächten Rhabarber fast nicht zu unterscheiden.* (Später beobachtete ich jedoch bei manchen Stücken zugleich einen stechend reizenden Geschmack, der aber diesem Musterstück abgeht.) Nur der Geruch ist abweichend, rumexartig.

Um auch die Wirkung dieser Wurzel mit der der Rhabarber zu vergleichen, nahm ich eine Stunde vor dem Mittagsessen eine halbe Drachme Pulver; ich hatte wie gewöhnlich früh Morgens Ausleerung. Es stellten sich bald Kollern und später schwaches Kneipen im Unterleibe ein, mit Aufstofsen und zuweilen Drang zum Stuhl; nach etwa 3 Stunden erfolgte auch Ausleerung, jedoch von gewöhnlicher Consistenz, was bei mir übrigens um diese Zeit ganz ungewöhnlich ist. Das Umhersuchen im Leibe mit den bemerkten Symptomen dauerte noch bis in die Nacht fort, ohne jedoch weiter Oeffnung zu veranlassen. Den andern Tag verspürte ich nichts mehr von der Wirkung.

Ein junger Mann von 20 Jahren nahm eine Stunde nach dem Frühstück 25 Gran pulv. rad. Rumicis Patientiae. Er hatte ganz dieselben Empfindungen wie ich und nach etwa 4 Stunden gewöhnlichen Stuhlgang. Das schwache Kneipen u. s. w. im Unterleibe dauerte auch bis in die Nacht fort. Den andern Morgen hatte derselbe schnell hinter einander 3 dünne breiige Darmentleerungen, was auch bei ihm ganz ungewöhnlich war.

Nach 4 Tagen nahm ich wieder um dieselbe Zeit eine halbe Drachme gepulverte chinesische Rhabarber. Ganz die-

Digitized by Google

selben Erscheinungen stellten sich ein; nach etwa 3 Stunden gewöhnlicher Stuhlgang und fortdauerndes, jedoch unterbrochenes, schwaches Kneipen bis Nachts zum Einschlafen.

Der junge Mann nahm auch um die nämliche Zeit wie früher 25 Gran von dieser Rhabarber, und hatte auch ganz dieselben Empfindungen wie auf den Gebrauch von Rumex Patientia; es erfolgte nach einigen Stunden gewöhnlicher und den andern Morgen wieder mehrere dünne Stuhlgänge.

Aus diesen Beobachtungen und Versuchen erhellt die aufserordentliche Aehnlichkeit zwischen Rhabarber und der Wurzel von Rumex Patientia; es unterscheiden sich beide nur durch den Geruch. In chemischer Hinsicht findet man gar keinen Unterschied, aufser den (gröfsern?) Schwefelgehalt in der letztern. Und wenn auch die wenigen Versuche über ihre Wirkung nicht entscheidend sind, so erkennt man doch auch hierin eine auffallende Aehnlichkeit, und die zur rechten Zeit gesammelte, mit aller Sorgfalt getrocknete Wurzel von Rumex Patientia ist gewifs ein weit besserer Stellvertreter der asiatischen-Rhabarber, als die nach den bisherigen Methoden gezogenen und zubereiteten Wurzeln der verschiedenen Rheumarten. In geeignetem Boden und bei zweckmäfsiger Kultur können die guten Eigenschaften dieser Wurzel gewifs noch um Vieles vermehrt werden, und unser Klima scheint dieser Pflanze weit angemessener zu seyn als den Rheumarten. Damit soll jedoch nicht gemeint seyn, dafs die Anpflanzung der letztern nicht auch zum Ziele führt. Denn dafs sie sich leicht acclimatisiren lassen, beweist das gute Gedeihen derselben in unserm Lande, und bei Beachtung der früher (Bd. VIII S. 57 ff.) angedeuteten Cautelen erhält man gewifs, besonders von *Rheum Emodi* und *compactum*, wohl auch *Rheum palmatum*, deren Wurzel ich jedoch bis jetzt nicht prüfen konnte, eine kräftige Rhabarber. Die Erfahrung mit älterer Wurzel von Ru-

mex Patientia spricht selbst für diese Annahme, und sie bestätigt die dort ausgesprochenen Angaben und Vermuthungen.

In botanisch-physiologischer Hinsicht ist diese Erfahrung nicht minder bemerkenswerth, indem sie wieder einen neuen Beleg gibt, dafs nahe verwandte Pflanzen auch häufig in ihren Bestandtheilen viele Aehnlichkeit haben. Die Gattungen Rumex und Rheum sind einander sehr nahe stehend. Beide gehören in die Familie der Polygoneen, und die Gattungscharactere unterscheiden sich nur wenig. Beide haben eine sechstheilige bleibende Blumenhülle, die kaum, aufser aber durch tiefere Theilung bei Rumex, unter sich verschieden sind; beide eine dreiseitige Caryopse, welche bei Rheum nur mehr geflügelt erscheint; bei Rumex schliefsen die innern Klappen des Perigons nach dem Verblühen fest an und bedecken die Caryopse, bei Rheum treten sie mehr zurück; Rumex hat 6, Rheum 9 Staubgefäfse; die 3 Narben sind bei Rumex pinselförmig, bei Rheum schildförmig-kopfig; alles Uebrige ist gleich. Diese und ähnliche Verschiedenheiten kommen aber häufig bei Gattungen vor und geben *einzeln* keine Kriterien zur Trennung; nur in ihrer Gesammtheit können sie die Trennung in 2 Gattungen bedingen. Der Wuchs und ganze Habitus der Rumexarten hat zum Theil gie gröfste Aehnlichkeit mit dem von Rheum und *Rumex alpinus* macht gleichsam den Uebergang von Rumex zu Rheum aus. Betrachtet man die sehr grofsen langgestielten, herzförmigen abgerundeten etwas wellenförmigen, stark netzförmig-aderigen Wurzelblätter mit ihren starken, oben rinnenförmigen, roth gestreiften, unten gerippten Blattstielen und den ganzen übrigen Habitus dieser ansehnlichen Alpenpflanze, so hat man eher das Bild von Rheum als von einem Rumex! Ihre Wurzel ist auch denen der Rheumarten sehr ähnlich; sie ist lang, ästig, oben öfters armsdick, aufsen dunkelbraun, innen hochgelb. Auch war sie lange als *Mönchsrhabarber*

Digitized by Google

(Rhabarbarum Monachorum) officinell. Die Verfasser der Pharmacopoea Wirtenbergica bemerken von ihrer Wirkung: „Multum cum Rhabarbaro vero conserit, magis vero adstringit.«

Muster von *4jähriger* Wurzel, im hiesigen botanischen Garten gezogen, die ich vor mir liegen habe, sprechen weniger für ihre Güte als die Wurzel von Rumex Patientia. Sie ist zum Theil oben 2 Zoll dick und dicker, mehrköpfig, aufsen schwarzbraun und auffallend stark geringelt, was bei der Wurzel von Rumex Patientia nicht der Fall war. Innen ist sie zwar schön hochgelb, aber mit blässerm, zum Theil fast weifsem Kern; die *dünnen* Zweige sind jedoch im Innern zum Theil viel höher und durchgehends safrangelb gefärbt. Beim Trocknen nahm sie auch kein so schönes rhabarberähnliches Ansehen an; sie war meistens blasser gelb, zum Theil ins Grünliche, im Querdurchschnitt zeigte sie ein sternförmig strahliges Gefüge; die dunklern bräunlichrothen Adern waren gerade; ein auch zwei dunklere, zum Theil schmutzig grüne dünne Ringe trennten den Kern vom äufsern Theile. Sie hatte überhaupt mit Rhapontik mehr Aehnlichkeit; nur die im frischen Zustande intensiv safrangelb gefärbten *dünnen* Zweige zeigten trocken im Innern ein schön roth und gelb marmorirtes Ansehen. Der Geruch war stark und widerlich rumexartig, eben so der Geschmack widerlich bitter, adstringirend, und sehr *beifsend* scharf. Die besseren dünneren Stücke färbten übrigens den Speichel hochgelb, und der Auszug verhielt sich gegen Reagentien ganz wie der von Rumex Patientia. Ob die Wurzel von ältern Pflanzen, besonders an ihrem natürlichen Standorte, auf Alpen, nicht mehr rhabarberähnlich ist, darüber habe ich keine Erfahrung; doch ist dieses höchst wahrscheinlich. Indessen geht die Wurzel von Rumex Patientia ebenfalls unter dem Namen Rhabarbarum Monachorum, und zur Kultur scheint sie zu

Erzielung einer kräftigen Wurzel nach diesen Erfahrungen der Alpenpflanze vorzuziehen zu seyn.

Vorurtheil und Nachlässigkeit in der Behandlung hat dieses treffliche Heilmittel fast ganz aufser Gebrauch gebracht. Die jetzt noch im Handel vorkommende Mönchsrhabarber hat freilich in der Regel ein schlechtes Ansehen und gar keine Aehnlichkeit mit ächter Rhabarber. Sie ist im Innern oft fast durchgehends schwarzbraun oder schmutzig bräunlichgelb, ins Olivengrüne, riecht muffig und schmeckt fade säuerlich. Von einem solchen Mittel kann man sich allerdings keine der Rhabarber ähnliche Wirkung versprechen Ich erinnere hier aber nur an die leichte Veränderlichkeit der Wurzel von Rheum Emodi beim Trocknen (Bd. VIII S. 48 dieser Annalen), welche schon bei einer Temperatur von 60° R. ebenfalls schwarz wurde, und so löst sich das Räthsel leicht! — Nur von wenigstens 10 Jahre alten kräftigen Pflanzen mufs die Wurzel im Spätherbst- oder Winter ausgegraben und vorsichtig aber schnell bei einer Temperatur, die 25° R. nicht übersteigt, wie angegeben, getrocknet werden, so wird vielleicht der wild wachsende Rumex alpinus eine eben so schöne rhabarberähnliche Wurzel liefern als Rumex Patientia, worüber Versuche entscheiden müssen.

Ob nun nach dem hier Vorgetragenen die Gattungen von Rumex und Rheum zu vereinigen sind oder nicht, überlasse ich der Beurtheilung gewandterer Botaniker. Nur möchte ich darauf aufmerksam machen, bei *allen* Arten genau zu untersuchen, ob sich die als entscheidende Merkmale für ihre Trennung geltenden nirgends verwischen und in einander übergehen. In diesem Falle ist meine Meinung: man vereinige sie.

Die Chemie, wenn sie so fortfährt mit Sorgfalt die nähern Bestandtheile organischer Körper abzuscheiden und zu

studiren wie in neuester Zeit, kann wohl bei Bestimmungen von Gattungen mit zu Rathe gezogen werden, denn es ist mehr als wahrscheinlich, dafs in allen Pflanzen-Gattungen (zum Theil wohl in ganzen Familien) eigenthümliche ihnen allein zukommende Stoffe enthalten sind, die sie eben so gut characterisiren als die äufsere Gestalt der anatomisch trennbaren Theile, und in zweifelhaften Fällen kann sie wohl als entscheidende Richterin für oder gegen die Trennung der Pflanzen in Gattungen auftreten, insofern sie Verschiedenheit oder Aehnlichkeit und Gleichheit in den wesentlichsten Bestandtheilen nachweist. Ja sie kann aus diesem Grunde manches noch Schwankende in der Botanik besser begründen, und die Begriffe über wesentliche und aufserwesentliche Merkmale bei Bestimmung der Pflanzen fester stellen, wodurch das ganze Gebäude der Botanik auf sichererm Grunde stehen wird. Es versteht sich jedoch, dafs hier *von reinsten wohl characterisirten eigenthümlichen Stoffen* die Rede ist und nicht von unreinen Produkten und Gemengen, als da sind: sogenannter Extraktivstoff, gummiger, harziger, gerbestoffhaltiger, bitterer u. s. w.; ferner Weichharz, Halbharz, Gummoin, Phyteumacolla, Pseudotoxin u. s. w., die man fast in jeden Pflanzen finden (oder produciren) kann, und welche schon durch ihre dunkle zum Theil fast schwarze Farbe sich als unreine und veränderte Gemenge oder Gemische zu erkennen geben, und oft nichts anderes als theilweise zerstörte moderhaltige Produkte sind. — Es steht indessen jetzt schon die Phytochemie auf einer Stufe der Ausbildung, dafs es ihr bei sorgfältiger mit Umsicht geleiteter Arbeit in der Regel gelingt, den eigenthümlichen Stoff, welchem die Pflanze ihren besondern Typus verdankt, rein auszuscheiden und wo es nicht gelingt, kann man nicht selten annehmen, die Untersuchung sey oberflächlich ausgeführt worden. Dafs aber die eben angezeigten und ähnliche unreine

Produkte bei Bestimmung der Pflanzen nicht berücksichtigt werden können, versteht sich.

Rhabarbarin und Rumicin stehen sich aber, wie aus dem bis jetzt Vorgetragenen erhellt, näher als z. B. Cinchonin und Chinin, denn sie unterscheiden sich chemisch gar nicht, sondern nur durch den Geruch, der ein Zersetzungsprodukt ist (s. Bd. VIII S. 55). Ob sie in ihrer Zusammensetzung verschieden sind, wird die demnächst von Liebig ausgeführt werdende Elementaranalyse lehren.

Vergleichung der Grindwurzel mit den abgehandelten Wurzeln von Rumex Patientia und alpinus.

Ich kann diese Abhandlung nicht schliefsen, ohne etwas über die Grindwurzel der Officinen zu sagen, welche eigentlich die Veranlassung zu diesen Beobachtungen und Versuchen gab.

So wie diese Wurzel meistens in Apotheken vorkommt, hat sie ein schlechtes Ansehen. Es sind dunkelgrau-braune, matte, zum Theil bestäubte, geringelte und runzelige, der Länge nach meistens gespaltene, ungefähr fingerdicke oder dünnere Stücke, innen schmutzig hell- oder dunkelgrau, ins Röthliche, mit dunklerem Ring, zum Theil schwarzbraun, seltener schmutzig graugelb ins Olivengrüne; meistens sehr dicht und hart, fast hornartig, abgesehen davon dafs sie auch öfters wurmstichig ist; fast geruchlos oder von dumpfigem Geruch und widerlich fadem, wenig herbem, bitterlichem, schwach reizendem Geschmack. Der dunkelbraune Aufguſs zeigt mit Alkalien und Eisensalzen nur undeutliche Reaktionen. Ich sammelte deshalb im Jänner aus meinem Garten frische Wurzeln von *Rumex obtusifolius L.*, die frisch ein hellgelbes Fleisch zeigten, und trocknete sie theils geschält theils ungeschält mit der Vorsicht, dafs die Temperatur 25° R. nicht überstieg. Die trocknen geschälten Stücke waren

hellgelb oder blafsgelb, auch dunkler schmutzig gelb, mehr oder weniger ins Olivengrüne, eben so im Innern; ein dünner dunkel schmutziggrüner Ring, ¼ — 1 Linie unter der äufsern Fläche, schied den inneren Theil von äufserem, und excentrisch sternförmige dunklere Adern, welche zum Theil eine *röthliche rhabarberähnliche Farbe* hatten, durchzogen die Schnittfläche. Die ungeschälten waren aufsen hell graubraun, zum Theil ins Gelbliche, auch dunkler. Innen zeigte sie dieselbe Farbe, wie die geschälte. Die Wurzel von einer im Wasser gestandenen Pflanze hatte frisch eine weifsgelbliche und auch im trocknen Zustande eine ziemlich blafsgelbe Farbe. Uebrigens war die Wurzel ziemlich dicht und etwas zähe, der Bruch eben oder etwas faserig; der Geruch, besonders beim Reiben, stark widerlich reizend rumexartig, und der Geschmack sehr herb widerlich bitterlich, hintennach beifsend scharf. Die Aehnlichkeit der Reaktion des wässerigen Aufgusses gegen Alkalien und salzsaures Eisenoxyd mit Rhabarberaufgufs wurde schon oben (S. 310) erwähnt. Auch gegen die übrigen Reagentien (Bd. VIII S. 59 Tabelle A) verhielt er sich im Durchschnitt wie Rhabarberaufgufs.

Man bereitete davon ein geistiges Extrakt, vermischte es mit Wasser, wo es sich trübte; sammelte den geringen schmutzig graugelben Niederschlag und behandelte ihn mit Wasser, Weingeist, Aether, Ammoniak, Alaunlösung u. s. w., wie das unreine Rhabarbarin und Rumicin. *Er verhielt sich gegen alle Reagentien durchaus wie diese,* so dafs an der Identität dieses Stoffs mit dem Rumicin von Rumex Patientia gar nicht zu zweifeln ist! und die Wurzel von Rumex obtusifolius ist demnach ebenfalls ganz ähnlich wie die Rhabarber und Mönchsrhabarber zusammengesetzt. Sie unterscheidet sich nur durch das quantitative Verhältnifs ihrer nähern Bestandtheile von letzterer, indem sie nur wenig von dem gel-

ben färbenden purgirenden Stoffe enthält, dagegen der adstringirende und reizend scharfe schwefelhaltige mehr vorherrscht. Die Grindwurzel, welche wohl von gleicher Güte auch von *Rumex crispus* und andern ähnlichen Rumexarten gesammelt werden kann, mufs nach diesen Anzeigen gleichfalls als ein sehr wirksames, jedoch von der Rhabarber abweichendes Arzneimittel angesehen werden, die immer noch die Aufmerksamkeit der Aerzte in hohem Grade verdient. Soll sie aber wirksam seyn, *so mufs sie zu rechter Zeit von älteren kräftigen Pflanzen eingesammelt und mit aller Sorgfalt zwar möglichst schnell aber in gelinder Wärme getrocknet und wohl verschlossen aufbewahrt werden.* Nur so läfst sich von ihr als Heilmittel etwas Gutes erwarten. Wird aber bei ihrem Trocknen sorglos verfahren, sie gar, wie wohl geschieht, in den geheizten Backofen geworfen, so verändern sich ihre Bestandtheile schnell, sie wird schmutzig graubraun oder schwärzlich im Innern. Eine solche ist aber in jedem Falle zu verwerfen *).

*) Die Herren Buchner und Herberger haben zwar auch vergleichende Versuche mit Rhabarber und Grindwurzel angestellt (Repertorium für die Pharmacie Bd. XXXVIII S. 337). Durchgeht man aber diese Arbeit, so erkennt man sogleich ihre Oberflächlichkeit: denn gerade die wichtigsten Erscheinungen entgingen dem Experimentator oder wurden von ihm falsch gedeutet, während er unreine Produkte verglich und daraus unhaltbare Resultate zog. Dies ergibt sich am auffallendsten, wenn er sogar den gelben Farbstoff der Berberitzwurzel mit in Parallele zu ziehen und selbst botanische Aehnlichkeiten zwischen der Gattung Berberis und den Gattungen Rheum und Rumex zu suchen bemüht ist (S. 359). Was sollen derartige Vergleichungen? — Sehr zu beklagen ist es, dafs Buchner zu solchem Machwerk seinen Namen gibt und so gleichsam diese Hudeleien sanctionirt.

Digitized by Google

Chemische Versuche über die Rad. Pyrethri

von

L. V. Parisel zu Montbrison.

(Auszug aus dem Journal de Pharmacie XIX. 251.)

Die Radix Pyrethri enthält nach den Versuchen von Parisel in 100 Theilen:

flüchtiges Oel?	
scharfen Stoff (Pyretrin)	3
Inulin	25
Gummi	11
Tannin	0,55
Farbstoff	12
Holzfaser	45
salzsaures Kali	0,79
Kieselerde	0,85
Eisen	Spuren
Verlust	1,81
	100,00

Die wirksame Substanz, welche Parisel als azotirt ansieht, existirt nach ihm sowohl in den Holzlagen als in der Rinde, nur in ersteren in viel geringerer Menge, und wird in der Wurzel nicht verändert, selbst wenn sie wurmstichig ist. Alkohol und Aether nehmen dieselbe aus der Wurzel leicht auf und die Tinkturen hinterlassen nach Destillation und langsamem Abrauchen eine weiche braune harzige Substanz, welche die Schärfe der Wurzel besitzt. Diesem Harze hat Parisel den Namen *Pyretrin* gegeben; ob jedoch diese Substanz schon im völlig reinen Zustande dargestellt war, um sie unter die Anzahl der unmittelbaren Stoffe zu stellen, müssen weitere Versuche ergeben.

Digitized by Google

Ueber die Wirkung des Opiumextraktes auf den Quecksilbersublimat

von

Cailliot.

(Auszug a. d. Journal de Pharmacie, XIX. 221.)

Das wässrige Opiumextrakt bringt bekanntlich in der Auflösung des Quecksilbersublimats eine schnelle Veränderung hervor. Da aber nach der Erfahrung der meisten Aerzte der Quecksilbersublimat hierdurch nicht merklich von seinen medicinischen Eigenschaften verliert, so stellte ich Versuche an über den Zustand des Quecksilbersublimats nach erlittener Einwirkung des wässrigen Opiumextraktes und nahm auf 16 Grm. Extrakt 0,4 Grm. des Sublimates, Verhältnisse, wodurch letzter gänzlich in Calomel hätte umgeändert werden müssen.

Jede Substanz wurde für sich in destillirtem Wasser aufgelöst. Beim Mischen der Auflösungen erhielt man sogleich einen braunen flockigen Niederschlag, der zur vollständigen Einwirkung der vegetabilischen Substanz auf den metallischen Körper 15 Tage lang in der Flüssigkeit verblieb und darauf nach einander mit Wasser und Alkohol ausgewaschen wurde. Hierdurch von allem Auflöslichen gereinigt, wurde der Niederschlag durch Ammoniak schwarz und durch verdünnte Hydriodsäure grünlich gelb.

Die Abwasch-Flüssigkeiten, vorzüglich die zuerst gesammelten, hatten einen bittern, styptischen Geschmack, welcher an den der Quecksilbersalze und der Opiumalkalien erinnerte; durch Zusatz einer geringen Menge Kaliumjodür, 0,05 Grm. z. B. auf 32 Grm. Flüssigkeit gaben sie einen weifsen, voluminösen, in Alkohol und Wasser wenig auflöslichen Niederschlag.

Digitized by Google

Die Flüssigkeit, woraus sich der Niederschlag abgeschieden hatte, war dunkelbraun, hatte einen metallischen Geschmack und erregte starke Speichelabsonderung; nach einer beinahe sechswöchentlichen Ruhe hatte sich keine Spur von Quecksilberchlorür (Calomel) darin abgeschieden; durch neuen Zusatz von Quecksilbersublimat wurde ein brauner Niederschlag gefällt und Kaliumjodür fällte ein Präcipitat, welches durch Schwefelsäure und durch Salzsäure eine röthliche Farbe erhielt.

Diese Versuche bewiesen also, dafs bei Einwirkung des wässrigen Opiumextraktes auf Quecksilbersublimat, ein Theil dieses Salzes zu Protochlorür zurückgeführt wird, während ein anderer Theil mit den wirksamen Bestandtheilen des Opiums mehr oder weniger complicirte Verbindungen bildet.

Zweite Abtheilung.

Naturgeschichte.

Ueber die bei Magdeburg gefundene und für Meteoreisen gehaltene Eisenmasse

vom

Hofrath Stromeyer in Göttingen.

Herr Hofrath Stromeyer hatte die Güte uns das 90 u. 91ste Stück der Göttingischen gelehrten Anzeigen von 1833 zu übersenden, worin die Untersuchung der oben benannten Eisenmasse enthalten ist, und worüber wir nachstehenden Auszug mittheilen. D. Red.

Diese Eisenmasse, deren Beachtung und Erhaltung wir Herrn Hote, Lehrer an der Gewerbschule zu Magdeburg vorzüglich zu verdanken haben, wurde im Sommer 1831 in

der Nähe dieser Stadt, auf dem Wege nach dem Dorfe Olvenstädt, bei Gelegenheit eines Chausseebrückenbaues, etwa 4 Fufs unter der Dammerde gefunden. Das eigene Vorkommen derselben in mehreren einzelnen, nur wenige Schritte von einander entfernten Klumpen, in einer Gegend, wo wissentlich nie Eisenwerke gewesen sind, brachte Herrn Kote auf die Vermuthung, dafs dieselbe wohl meteorischen Ursprungs seyn möchte. In dieser Meinung bestärkte ihn besonders der Umstand, dafs wirklich am Ende des zehnten Jahrhunderts (978) das Niederfallen eines Meteors bei Magdeburg Statt gefunden hat. Es schien ihm daher auch nicht unmöglich, dafs die gefundene Eisenmasse hiervon herrühren könne.

Aus den vorläufigen Versuche, welche Stromeyer mit etwas dieser Masse vornahm, ergab sich nicht unwahrscheinlich, dafs diese Eisenmasse einen meteorischen Ursprung habe; sie enthielt nämlich, gleich dem Meteoreisen Nickel und Kobalt und auch Schwefel, aufserdem aber noch Kupfer und Molybdän. Darauf gründete sich auch die im vorigen Jahre von Stromeyer bekannt gemachte Mittheilung über die Auffindung von Kupfer und Molybdän im Meteoreisen.

Da der ganze Vorrath der gefundenen Eisenmasse später von Herrn Apel angekauft wurde, so erhielt Stromeyer auch dadurch Gelegenheit, sie noch genauer untersuchen zu können. Die gesammte Eisenmasse bestand aus sechs einzelnen Klumpen, deren Gewicht nach Hrn. Kote's Angabe 137 Pfund betrug, und von welchen das gröfste Stück allein 57 Pfund wog. Die Klumpen waren platt gedrückt und etwas länglich rund; äufserlich etwas oxydirt und mit einer erdigen Kruste bedeckt. An den kleineren Stücken war die Metallmasse mit einer erdigen porösen Schlacke verwachsen. Die Eisenmasse selbst war nicht ductil, liefs sich nicht sägen, hatte aber einen starken Zusam-

Digitized by Google

menbang. Auf dem frischen Bruch war sie lebhaft glänzend, zinnweifs, ins Graue, und zeigte ein schuppig körniges Gefüge. In den verschiedenen Stücken ist es aber nicht durchgängig von gleicher Beschaffenheit; es lassen sich zwei Abänderungen davon unterscheiden, eine *grobkörnige* und eine *feinkörnige*, letztere ist von einer hellern Farbe und auch spröder als erstere; das specif. Gew. der grobkörnigen ist 7,2182, das der feinkörnigen 7,3894.

Die Eisenmasse, besonders die grobkörnige Abänderung enthält ein Schwefelmetall beigemengt, welches sich völlig wie Buntkupfererz verhält, auch hin und wieder geringe Mengen von Haarkupfer und höchst sparsam ein erdiges Fossil in kleinen olivenartigen Körnern. Auch zeigt die Eisenmasse kleine Höhlungen mit ockergelbem krystallisirtem Eisenoxydhydrat.

Nach der Analyse enthält die Eisenmasse folgende Bestandtheile:

	grobkörnige Abänderung:	feinkörnige Abänderung:
Eisen	76,77	74,60
Molybdän	9,97	10,19
Kupfer	3,40	4,32
Kobalt	3,25	3,07
Nickel	1,15	1,28
Mangan	0,02	0,01
Arsen	1,40	2,47
Silicium	0,35	0,39
Phosphor	1,25	2,27
Schwefel	2,06	0,92
Kohle	0,38	0,48
	100	100

Die Magdeburger Eisenmasse hat zwar alle charakteristischen Bestandtheile des Meteoreisens, weicht aber dennoch von den bisher bekannten wesentlich ab, besonders

1) dafs sie aufser den mit dem Meteoreisen gemeinsamen Bestandtheilen noch Arsen und Molybdän enthält, zwei Me-

talle, die weder in den meteorischen Eisenmassen, noch in einem Meteorsteine angetroffen sind, denn das Vorkommen des Arsens in der Achener Eisenmasse kann auf keine Weise hier in Betracht gezogen werden, weil diese Eisenmasse in ihrer Zusammensetzung von dem Meteoreisen zu sehr sich entfernt, als dafs sie für ein meteorisches Erzeugnifs angesehen werden kann.

2) Dafs Nickel und Kobalt in dieser Eisenmasse in viel geringerer Menge enthalten sind als im Meteoreisen. Im letzteren beträgt der Nickel- und Kobaltgehalt nie unter 10 Procent und davon kommen auf das Kobalt höchstens 1,5. In dem Magdeburger Eisen steigt der Gehalt beider Metalle nicht viel über 4 Procent und davon bestehen allein 3 Procent in Kobalt.

3) Statt des Magnetkieses im Meteoreisen enthält das Magdeburger Eisen Buntkupfererz und etwas Haarkupfer. In dem Buntkupfererze findet sich auch etwas Schwefelsilber, welches bis jetzt ebenfalls in den Meteorolithen nicht angetroffen ist. Wenn es hiernach allerdings zweifelhaft erscheint, die Magdeburger Eisenmasse für Meteoreisen zu halten, so möchte es doch auch sein Bedenken haben, dasselbe ohne weitere Beweise für ein Hüttenprodukt zu halten. Der Arsengehalt scheint freilich für letztere Annahme zu sprechen, weil Arsenik in Eisenhütten-Produkten nichts Seltenes ist und dieses Metall den meteorischen Ursprung der Magdeburger Eisenmasse besonders zweifelhaft macht; ähnlich ist es mit dem Phosphor, der fast in allen Eisenhütten-Produkten angetroffen wird. Doch kann dessen Vorhandenseyn hier nichts entscheiden, da Berzelius auch in dem kürzlich bei Bohumelitz in Böhmen entdeckten Meteoreisen Phosphor gefunden hat, und Stromeyer auch in dem Meteoreisen von Buenos-Ayres und Gotha.

Das Aeufsere der Magdeburger Eisenmasse zeigte deut-

Digitized by Google

lich, dafs sie eine Schmelzung durch Ofenfeuer erlitten hat. Hieraus läfst sich indessen eben so wenig folgern, dafs sie ein Hüttenprodukt ist; denn es wäre ja möglich, dafs diese Schmelzung erst späterhin damit vorgenommen worden sey, wie dieses mit dem Meteoreisen von Bittburg geschehen ist. Die Schlacke der Magdeburger Eisenmasse zeigte dieselben in letzter vorkommenden Metalle, nach einer von Herrn Becker aus Eisen unter Stromeyer's Leitung unternommenen Analyse.

Am schwierigsten zu erklären bleibt immer der grofse Gehalt an Molybdän in dieser Eisenmasse, und dieser ist es auch, welcher der Annahme, dafs dieselbe ein Hütten-Produkt sey, am meisten entgegengesetzt ist. Man kennt wenigstens bis jetzt keine Eisen- oder Kupfermiene oder ein Hütten-Produkt, welches dieses Metall enthielte. Indessen fand Stromeyer dieses Metall in einer andern problematischen Eisenmasse, die Hausmann von Hrn. Hüttenschreiber Koch in Grünenplan erhalten hatte, und die angeblich unweit der rothen Hütte auf dem Harz gefunden war. Diese Eisenmasse ist von Herrn Wiggers untersucht worden und sie zeigt in ihrer Zusammensetzung eine überraschende Aehnlichkeit mit der Magdeburger. Sie enthält nämlich:

Eisen	81,14
Molybdän	1,08
Kupfer	7,69
Kobalt	2,40
Nickel	Spuren
Mangan	0,14
Arsen	1,82
Silicium	1,94
Calcium	0,29
Phosphor	0,81
Schwefel	0,62
Kohle	0,69
	98,62

Digitized by Google

Obgleich diese Eisenmasse in der Nähe der rothen Hütte gefunden worden ist, so läfst sich zwar daraus noch keineswegs mit Sicherheit folgern, dafs sie ein Hütten-Produkt sey, zumal sie in ihrer Mischung wie im Aeufsern von den Hütten-Produkten dieser Eisenhütte gänzlich verschieden zu seyn scheint. Der Umstand aber, dafs sie beim Auflösen in Säuren Graphit und Kieselerde ausgibt, macht doch solches sehr wahrscheinlich. Sollte sich diese Vermuthung noch anderweitig bestätigen, so würde dadurch nicht nur das Vorkommen von Molybdan in gewissen Eisenhütten-Produkten erwiesen werden, sondern auch die Meinung, dafs die Magdeburger Eisenmasse ein Hütten-Produkt dieser Art sey, einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit erhalten.

Auf jeden Fall ist aber die Auffindung von Molybdän in diesen problematischen Eisenmassen eine höchst interessante Thatsache, welche, wenn sich diese Eisenmassen wirklich als Hütten-Produkte erweisen sollten, vermuthen läfst, dafs dieses so seltene Metall noch in uns bisher unbekannten Verbindungen vorkommen mufs, oder sich in einigen Minen so verlarvt und in so geringer Menge befindet, dafs es erst beim Ausschmelzen solcher Minen gleich dem Titan in den davon fallenden Hütten-Produkten ausgeschieden und angehäuft wird. Besonders möchte dasselbe in manchen Kupferminen zu suchen seyn, weil sowohl die bei der rothen Hütte gefundene Eisenmasse als auch die Magdeburger am meisten den beim Kupferschmelzen vorkommenden Hütten-Produkten gleicht. Einige vorläufige Versuche mit den Mansfelder Kupferminen haben indessen Stromeyer keine Anzeige von Molybdän erkennen lassen. Auch die meteorischen Eisenmassen von Agram, Lenarto, Elbogen, Bittburg, Gotha, Sibirien, Louisiana, Brasilien, Buenos-Ayres und dem Cap hat Stromeyer aufs Neue untersucht (s. Gött. gel. Anz. 38. Stück 1833) und dieselben namentlich auch auf einen

Digitized by Google

etwaigen darin vorkommenden Gehalt an Molybdän und Kupfer geprüft. In keinem dieser Meteoreisen gab sich eine Spur von Molybdän zu erkennen, in allen aber fand sich ein geringer Kupfergehalt, 0,1 bis 0,2 Procent, der aber wegen seiner geringen Menge bisher übersehen worden ist. Da nun in allen obigen Meteoreisenarten Kupfer sich findet, so mufs dasselbe eben so gut als ein constanter und charakteristischer Bestandtheil des Meteoreisens angesehen werden, als das in demselben enthaltene Kobalt und Nickel.

Dritte Abtheilung.

Therapie und Arzneiformeln.

Ueber die therapeutischen Eigenschaften der Lobelia syphilitica und Lobelia inflata

von

Dr. Sigmond.

Aus den Mem. of the medico-botanical Societ. zu London. Jun. 1833.
(Auszug aus dem Journal de Chimie médicale, IX. 587.)

Die Lobelia syphilitica stand einige Zeit sehr im Ruf in der Behandlung der Gonorrhee, obwohl sie eine specifische Wirkung auf der Schleimhaut ausübt, so zeigte doch die Erfahrung, dafs in vielen Fällen diese Pflanze die Symptome der Krankheit vermehre, ein Beweis, dafs man die Art ihrer Wirkung noch nicht genau kannte.

Digitized by Google

Die Lobelia inflata ist eine dreijährige in den Vereinigten Staaten, besonders in Virginien häufig wachsende Pflanze. Die Blätter und die Capsel sind aufserordentlich scharf und ihr Geschmack nähert sich fast dem des Brechweinsteins. Wenn man sie einige Zeit im Munde behält, stellt sich Zittern und heftiger Kopfschmerz ein, es erfolgt Uebelkeit und selbst Erbrechen.

Diese Pflanze ist unter die Emetica der nordamerikanischen Pharmakopoe geordnet; sie wird in Dosen von 15 Gr. genommen, um Erbrechen zu bewirken, welches gewöhnlich eine allgemeine Abspannung, Schwäche, Schweifs und zuweilen Diarrhoe folgt. Dr. Eberts wandte sie als Brechmittel beim Croup an, und sah davon sehr bemerkenswerthe Erfolge. Im krampfhaften Asthma wurde sie zuerst von Dr. Lutter gebraucht, der seit zehn Jahren dieser Krankheit unterworfen war, gegen welche er vergebens alle Mittel versucht hatte. Er hatte diese Pflanze als ein Volksmittel dagegen rühmen hören; schon die erste Dosis der damit bereiteten Tinktur linderte die Heftigkeit der Anfälle, und der fortgesetzte Gebrauch verhinderte nach und nach ihre Rückkehr. Dr. Barton, Stewart und andere amerikanische Aerzte versuchten sie mit demselben Erfolge, und von Dr. Rence wurde sie in England eingeführt. Nach den Erfahrungen von Dr. I. Andrew kann man dieses Mittel in fast allen Fällen von Asthma anwenden, und es scheint eine specifische Wirkung gegen diese Krankheit zu haben. Im Allgemeinen entsteht nach Gebrauch der ersten Dose während eines spasmodischen Asthmas, eine Beruhigung der Respiration und Zurückführung zum natürlichen Zustande, zugleich verringert sich die Aufgetriebenheit der Bronchialgefäfse durch sehr bald eintretenden Schleimauswurf. Man erklärt ihre Wirkung dadurch, dafs sie die Reizbarkeit des achten Nervenpaars beruhigen soll. Es verringert merklich den Hu-

sten und die Beängstigung bei Schwindsüchtigen, und ist in dieser Beziehung eine werthvolle Acquisition für die Therapie. In einigen Fällen empfiehlt man die Blätter der Lobelia inflata, zu einem Viertel mit andern Pflanzen vermischt zu rauchen, und hat davon merkliche Hülfe gesehen.

Man macht auch davon eine dem Oxymel ähnliche Zubereitung, die aber nicht wie Oxymel und Syrupe die den Asthmatischen so beschwerlichen Blähungen hervorbringt, weil man statt des Honigs Milchzucker nimmt.

Die Formel für die Tinktur ist folgende:

Lobel. inflat.	Unc. 2
Alcoh. dilut.	Unc. 8

Digere per dies decem et filtra per chartam.

Die Dosis 20 bis 40 Tropfen. Die Tinktur wird im Allgemeinen dem Pulver der Blätter vorgezogen. Die wirksamste Zubereitung ist die ätherische Tinktur, die man durch Auflösung des durch spontane Verdunstung erhaltenen Extraktes in Aether erhält. Ein Theelöffel voll dieser Tinktur, während eines Anfalls genommen, hat gewöhnlich eine sehr schnelle Wirkung. Man muſs hierbei zugleich die Gegenwart des Aethers in Rechnung bringen, der bei der obigen Dosis der Tinktur eine sehr energische antispasmodische Wirkung hat.

Dupuytren's Mittel gegen krebsartige Geschwüre.

Rec. Calomel. part. 96.
Acidi arsenicos. part. 4.
m. f. pulv.

Digitized by Google

Rec. Calomel.
Acid. arsenicosi tantidem.
Solv. in aq. dest. q. v. ut addendo Gummi pulveratum mixturae pastae consistentiam accipiat.

Diese Präparate verursachen den Kranken weniger Schmerz als das Rousselotsche Pulver.

Neue Moxa.

Ferrari gibt an, Baumwolle in eine Auflösung von chlorsaurem Kali zu tauchen und ihr die Gestalt kleiner Kegel zu geben, die man mehr oder weniger dicht und compakt machen kann. Diese Moxa ist kräftiger als die bisher gekannten von dem Gewebe der Blätter der Artemisia vulgaris, dem Mark von Helianthus tuberosus oder von Baumwolle, die man in Salpeterlösung getaucht hat. (Journ. de Chim. med. IX 600.)

Ueber eine Flüssigkeit, welche gegen Hautkrankheiten, Ausschläge, Krätze u. s. w. angewandt wird

von

Lassaigne.

(Auszug aus dem Journal de Chimie médicale, IX. 577.)

Diese Flüssigkeit war dem Direktor der Thierarznei-Schule zu Alfort übersandt mit dem Ersuchen, über ihre Wirksamkeit gegen Hautausschläge der Thiere Versuche anzustellen.

Digitized by Google

Diese Flüssigkeit bestand aus

salzsaurem Kalk	7,21
salzsaurem Mangan . . .	25,79
Wasser	67,00
	100

Eine derartige Flüssigkeit scheint bei der Darstellung des Chlors zur Fabrikation der Chlorüre, mittelst Manganoxyd und Salzsäure erhalten zu werden. Der Ueberschufs der Salzsäure wird ohne Zweifel durch Kreide gesättigt, woraus sich auch die Abwesenheit des Eisenoxydes in diesem Produkte erklären läfst. Ueber die Wirksamkeit dieses Mittels sind noch keine Erfahrungen angegeben.

Vierte Abtheilung.

Literatur und Kritik.

Elemente der Krystallographie, nebst einer tabellarischen Uebersicht der Mineralien nach der Krystallform, von Gustav Rose. Mit 10 Kupfertafeln, Berlin 1833, bei Ernst Siegfried Mittler.

Seit Hauy, dem Gründer der ersten wissenschaftlichen Betrachtung der Krystalle, fehlte es auch in Deutschland an tüchtigen Beförderern dieses interessanten Theils der Naturgeschichte nicht nur nicht, sondern wir wurden auch durch den Scharfsinn eines Bernhardi, Grassmann, Hessel, Mohs, Neumann, Naumann, Weifs u. a. dem Auslande darin überlegen.

Bernhardi, Mohs und Weifs zeigten zuerst die Unzulänglichkeit der Hauyschen Methode, letztere beiden

zugleich eigene Darstellungen des Gegenstandes begründend, die bald unter den Freunden des mineralogischen Studiums ihren verdienten Anhang erhielten.

Weifs stellte solche Krystalle, die gewisse, durch ihren Mittelpunkt gedachte und in Lage und Gröfse sich gleich verhaltende Linien (Axen) mit einander gemein hatten, in Gruppen zusammen, die er wieder unter allgemeine Fälle zusammenfafste, wovon er jeden (die einem derselben nämlich angehörigen Krystallgestalten) mit dem Namen eines *Krystallsystems* bezeichnete. Hierdurch war für immer die Bahn zu einer lichtvollen Betrachtung und Beschreibung der Krystalle gebrochen.

Diese, alle vorkommende Krystalle umfassenden Krystallsysteme nach Weifs *) sind der Hauptsache nach folgende:

A. Krystallgestalten, welche 3 zu einander senkrechte Axen mit einander gemein haben; darunter
   a) solche, wo diese 3 Axen unter einander gleich sind: *reguläres* oder *sphäroëdrisches Krystallsystem.* Dieses zerfällt wieder
      α. in Krystallgestalten, welche an jedem Ende der Axen nach 4 Richtungen hin ein gleiches Verhältnifs der Flächen zeigen: *homosphäroëdrisches System;*
      β. in Krystallgestalten, welche an jedem Ende der Axen nur nach 2 Richtungen hin ein gleiches Verhältnifs der Flächen zeigen: *hemisphäroëdrisches System;*
   b) solche, an denen nur 2 von den 3 Axen gleich sich zeigen, während die 3te gröfser oder kleiner ist: *viergliedriges* oder *quadratisches System;*

*) Abhandlungen der physikalischen Klasse der königlichen Akademie der Wissenschaften in Berlin, von 1814 und 1815.

c) solche, von denen alle 3 Axen ungleich sind, und zwar ableitbar

α. von einem Rhombaooktaëder: *zwei- und zweigliedriges System*, oder

β. von einer schiefen rhombischen Säule: *zwei- und eingliedriges System*, oder endlich

γ. von einer schiefen rhomboidischen Säule: *ein- und eingliedriges System.*

B. Krystallgestalten, welche 4 Axen mit einander gemein haben, wovon 3 einander gleich sind und in einer Ebene unter Winkeln von 60° sich schneiden, während die 4te zu ihnen senkrecht ist und gröfser oder kleiner seyn kann. Diese sind dann entweder ableitbar

a) von einer sechsseitigen Säule: *sechsgliedriges System*, oder

b) von einem Rhomboëder: *drei- u. dreigliedriges System.*

Die Krystalle, *einem* dieser Systeme angehörend, zeigen sich unter einander hauptsächlich in der Lage der sie begrenzenden Flächen zu den betreffenden Axen verschieden und diese kann nun, eine Fläche angehend, im Allgemeinen seyn, dafs sie

1) zu allen Axen geneigt, oder

2) einer Axe parallel, während sie zu allen übrigen geneigt, oder endlich

3) nur zu einer Axe geneigt, während sie zu allen übrigen parallel erscheint.

Flächen einer Krystallgestalt, die sich in dieser Lage gleich sind, müssen sich auch in allen übrigen gleichen, und da das Symmetriegesetz der Krystalle mit nur wiederum symmetrischen Ausnahmen es erheischt, dafs so viele gleiche Flächen an einem Krystalle vorkommen müssen, als gleiche Lagen einer Fläche um den Mittelpunkt der betreffenden krystallographischen Axen möglich sind, so mufs mit der Angabe

Digitized by Google

der Lage einer Fläche auch die aller übrigen gleichen angegeben seyn. Ist nun die Anzahl der hierin verschiedenen Flächen an einem Krystalle dadurch ermittelt, dafs man das Verhältnifs der Axen angibt, welche von den betreffenden Flächen geschnitten werden und was aus den Neigungswinkeln der Flächen zu einander bestimmt werden kann, so ist auch die Krystallgestalt mathematisch genau bezeichnet.

Diese Beschreibungsweise der Krystalle mufste so lange als den Gegenstand völlig erschöpfend betrachtet werden, als sich nachweisen liefs, dafs alle vorkommende Krystalle mit der bezeichneten Leichtigkeit auf obige allgemeine Axenverhältnisse zu beziehen seyen. Spätere Entdeckungen aber lehrten, dafs man für diesen Zweck von der Rechtwinklichkeit der Axen, namentlich im 2 und 2gliedrigen und 1 und 1gliedrigen Systeme abzusehen habe.

Mohs *) schlug zur Erreichung einer wissenschaftlichen Beschreibung der Krystalle einen andern, mehr rein geometrischen Weg ein. Er unterschied deshalb *einfache Krystallgestalten* und *zusammengesetzte oder Combinationsgestalten*; die ersteren sind von gleichen und ähnlichen Flächen und die letzteren von verschiedenen Flächen begrenzt. Vergröfsert man gleichmäfsig sämmtliche gleichen Flächen einer Combinationsgestalt in der Lage, wie sie sich an derselben vorfinden, bis sie für sich einen Raum umschliefsen, so erhält man stets eine einfache Gestalt und jede Combinationsgestalt läfst sich deshalb in so viele einfache Formen auf diese Weise zerlegen, als verschiedenartige Flächen an derselben sich vorfinden, wenn gleich nicht alle, so zu erhaltenden einfachen Gestalten um und um einen Raum begrenzen. Es läfst sich somit nach Mohs jede Combinationsgestalt als ein Inbegriff von einfachen Gestalten betrachten und

*) Grundrifs der Mineralogie; Dresden 1824.

mit der Kenntniſs dieser muſs auch die der betreffenden Combination selbst gegeben seyn. Zunächst suchte daher Mohs die möglichen einfachen Gestalten zu ermitteln, von denen er nur diejenigen in eine Gruppe, d. i. *ein Krystallsystem*, zusammenstellte, welche mit einander in Combination vorkommen können, *die 1fachere eines Systemes* davon als Grundgestalt auswählend, auf die er dann durch verschiedene Verfahrungsarten der Ableitung alle übrigen einfachen Gestalten der betreffenden Gruppe bezog. So erhielt er folgende Krystallsysteme:

1. *das tessulare*, welches lauter solche 1fache Gestalten und daraus mögliche Combinationen enthält, die sich aus dem Würfel ableiten lassen (Weiſs sphäroëdrisches System).

Dieses System zerfällt dann, nach den Combinationen, wie sie in der Natur sich nur finden, in 3 Unterabtheilungen, nämlich

a) in solche Combinationen, wo alle vorkommende einfache Gestalten mit der ganzen Anzahl ihrer Flächen ausgestattet sind: *Gestalten von tessularischem Combinations-Charakter* (Weiſs homosphäroëdrisches System);

b) in solche, wo sich unter den vorkommenden 1fachen Gestalten auch Formen finden, die nur mit der halben Anzahl ihrer Flächen versehen sind (Weiſs hemisphäroëdrisches System) und zwar

α. mit geneigten Flächen: *Gestalten von hemitessularem Combinationscharakter mit geneigten Flächen*, oder

β. mit parallelen Flächen: *Gestalten von hemitessularem Combinationscharakter mit parallelen Flächen;*

2. *das pyramidale*, welches alle diejenigen einfachen Gestalten und daraus möglichen Combinationen enthält, die sich aus einem *Quadrat-Oktaëder* ableiten lassen (Weiſs viergliedriges System).

3. *das prismatische,* welches alle diejenigen einfachen und daraus möglichen Combinationen umfafst, die sich auf ein *Rhomben-Oktaëder* beziehen lassen. Dieses zerfällt wieder nach den Combinationen, wie sie sich in der Natur vorfinden
   a) in solche, wo sämmtliche einfache Gestalten mit der Vollzahl ihrer Flächen vorkommen, oder in *Gestalten mit prismatischem Combinations-Charakter* (Weifs 2 und 2gliedriges System);
   b) in solche, wo unter den vorkommenden 1fachen Gestalten auch deren sind, die nur mit der halben Anzahl ihrer Flächen versehen sind, oder in *Gestalten mit hemiprismatischem Combinations-Charakter* (Weifs 2 und 1gliedriges System) und
   c) in solche, wo unter den vorkommenden 1fachen Gestalten auch deren sind, die nur den vierten Theil ihrer Flächen aufweisen oder in *Gestalten mit tetartoprismatischem Combinations-Charakter* (Weifs 1 und 1gliedriges System);
4. *das rhomboëdrische,* welches alle diejenigen 1fachen Gestalten und daraus möglichen Combinationen enthält, welche sich auf ein *Rhomboëder* beziehen lassen (Weifs 6gliedriges u. 3 und 3gliedriges System).

Die 1fachen Gestalten des tessularen Systems erhalten ihre Bestimmung aus der Neigung ihrer Flächen zu den 3erlei Axenarten des Würfels und die der übrigen Gestalten aus dem Verhältnifs der vorherrschenden Axe (der Hauptaxe) zu den zu ihr senkrechten Dimensionen der zugehörigen Grundgestalt.

Später *) fand sich auch Mohs veranlafst, sein prisma-

*) Leichtfafsliche Anfangsgründe der Naturgeschichte des Mineralreichs. Wien 1832.

tisches System in mehrere selbstständige Systeme zerfallen zu lassen; dahin

1. *das orthotype*, welches Gestalten enthält, die sich auf ein Rhomben-Oktaëder (auf das Orthotyp) beziehen lassen;
2. *das hemiorthotype*, welches Gestalten enthält, die sich auf ein Oktaëder beziehen lassen, dessen eine Axe zu einer der übrigen geneigt ist (auf das Hemiorthotyp);
3. *das hemianorthotype*, welches Formen enthält, die sich auf ein Oktaëder beziehen lassen, dessen eine Axe zu den beiden übrigen geneigt ist (auf das Hemianorthotyp) und
4. *das anorthotype*, welches Gestalten enthält, die sich auf ein Oktaëder beziehen, dessen sämmtliche Axen sich unter schiefen Winkeln schneiden (auf das Anorthotyp).

So vollständig genau sich auch die Krystalle nach dieser letzten Methode beschreiben lassen und mit welcher ausgezeichneten Entwicklungsgabe und Klarheit sie von ihrem Gründer auch dargestellt ist, so erheischt sie doch einen Zeitaufwand und eine Ausdauer beim Studium, wie man den ersteren bei den meisten Freunden der Mineralogie weder fordern, noch die andere zu erwarten hat.

Hessel*) und Grassmann**) begründeten ähnliche, sehr viel Eigenthümliches bietende Methoden der Krystallbeschreibung. Sie gingen jedoch davon aus, dafs die Krystallographie ein Theil der angewandten Stereometrie sey, was unserem Dafürhalten nach der Naturhistoriker nicht anzuerkennen hat.

Wie aus diesem Abrisse der krystallographischen Leistungen der neueren Zeit erhellen dürfte, erschöpfen die Weifs'sche und die Mohs'sche Methode die Krystalle zu

---

*) Gehler's physikalisches Wörterbuch, Artikel *Krystalle*.

**) Zur physischen Krystallonomie und geometrischen Combinationslehre. Erstes Heft. Stettin 1829.

beschreiben, in einem der Naturgeschichte allein angehörigen Sinne, vollständig, und was auch sonst noch Werthvolles dieses Umfangs von Breithaupt, Naumann und andern über Krystallographie gefördert wurde, so möchten wir es jenen wohl zur Seite, nicht aber darüber zu stellen uns gedrungen fühlen. Bis jetzt fehlte es uns jedoch an einem Werke, welches das Weifs'sche Verfahren, dem wir seiner Leichtfaſslichkeit wegen vor dem Mohs'schen den Vorzug geben, auf eine Weise darstellte, in der nicht nur die neuesten Fortschritte eine Berücksichtigung gefunden hätten, sondern es auch für den Anfänger zugänglicher mache. Höchst erfreulich muſste es uns daher seyn, in dem vorliegenden Werkchen diesem längst gefühlten Bedürfnisse von G. Rose, einem der ausgezeichnetsten und der mineralogischen Welt rühmlichst bekannten Schüler von Weifs, entgegnet zu sehen. Wir sind somit von diesem Werkchen zu den besten Erwartungen berechtigt und eilen deshalb, in einer gedrängten Uebersicht eine Beleuchtung desselben zu versuchen.

Ohne weitere, uns auch entbehrlich scheinende Einleitung schreitet der Verfasser zur *Terminologie der Krystalle.* Kanten und Ecken sind genügend bezeichnet; da aber auch bei weitem nicht jede Flächenart an den Krystallen vorkommt, so vermissen wir ungern hier eine Erörterung derselben. *Einfache Formen* nennt der Verfasser, mit Mohs alle *von gleichnamigen Flächen begrenzte Krystalle;* für eine bestimmte Stellung derselben hat man, wenn sich Verschiedenheiten in den Ecken und Kanten an ihnen zeigen, noch *Endecken, Seitenecken, Endkanten und Seitenkanten* zu unterscheiden. Diesen 1fachen Formen stehen die *zusammengesetzten Formen,* Krystalle nämlich, die von verschiedenen Flächen begrenzt sich zeigen, entgegen. Jede dieser letzteren Gestalten betrachtet der Verfasser ebenfalls als einen Inbegriff von so viel 1fachen Gestalten, als verschiedene Flä-

Digitized by Google

chen sich an ihr vorfinden und nennt sie deshalb auch mit Mohs *Combinationen*, dessen Verfahren der Zerlegung dabei berücksichtigend. Nicht alle Combinationen lassen sich aber in solche 1fache Gestalten zerlegen, die für sich einen Raum um und um begrenzen; die nicht so geschlossenen Formen nennt der Verf. deshalb *zusammengehörige Flächen*. Meistens herrschen an einer Combination die Flächen *einer* ihrer 1fachen Formen vor; diese sieht der Verf. dann als Grundform derselben an und betrachtet die Flächen der mit vorkommenden 1fachen Formen als *Abänderungsflächen* jener, indem sie Kanten, Ecken und Flächen derselben gleichsam *abstumpfen*, *zuspitzen* oder *zuschärfen*. Flächen einer 1fachen, oder zusammengesetzten Form, die einer Linie im Krystalle parallel sind, oder wenn sie sich schneiden, unter sich parallele Kanten zeigen, nennt der Verf. *in einer Zone liegend*. Die meisten der 1fachen Gestalten lassen sich, wenn man an ihnen die abwechselnden Flächen, Flächengruppen oder nach einer gewissen Richtung liegende Flächen dieser, nach Art der Zerlegung der Combinationen so weit gleichmäfsig vergröfsert, bis sie für sich einen Raum umschliefsen, in Gestalten zerlegen, an denen jetzt nur die halbe Anzahl der Flächen der betreffenden 1fachen Gestalt und in seltneren Fällen nur der vierte Theil derselben vorhanden ist; solche Gestalten nennt der Verf. dann *hemiëdrische und tetartoëdrische Formen* (Hälftflächner u. Viertelflächner), indem er die flächenvollzähligen 1fachen Gestalten, oder die ursprünglichen Formen *homoëdrische* nennt. Hierauf folgt die Definition von *Axe*, von der Gleichartigkeit u. Ungleichartigkeit derselben in *einer* 1fachen Form, von den *Zonenaxen* und von den *vielaxigen* u. *einaxigen* 1fachen *Formen*, so wie die Fixirung einer Stellung bei der Betrachtung der Krystalle, der sich dadurch ergebende Unterschied für *Hauptaxe* und *Nebenaxe*, und die Bezeichnung der Flächen je nach der Lage zu wenigstens 3

Digitized by Google

nicht in einer Ebene liegenden Axen und deren Verhältnifs zu einander von ihrem Durchschnittspunkte ausgerechnet. Da jede 1fache Form von gleichnamigen Flächen begrenzt ist, so mufs auch mit der Bezeichnung einer Fläche derselben die Gestalt selbst bezeichnet seyn, was in der nun folgenden Beschreibung sämmtlicher 1fachen Formen und Combinationen eine nähere Erörterung findet.

In dieser Beschreibung der Krystalle ordnet der Verfasser alle diejenigen in ein Krystallisationssystem (warum »*Krystallisations*system« und nicht blos *Krystall*system? *Krystallisation* scheint uns mit *Krystallentstehung* gleichbedeutend und folglich das Wort »Krystallisationssystem« mit »Krystallentstehungssystem« übersetzt werden zu müssen) nach dem Weifs'schen Principe zusammen, deren Axen in Zahl, Lage und gegenseitiger Gröfse sich im Allgemeinen gleich verhalten. Er zählt deren 6 auf, wie folgt:

I. *Das reguläre System*, welches alle diejenigen Formen einschliefst, die 3 zu einander *rechtwinkliche* und *gleichartige* Axen besitzen. Dahin

A. An homoëdrischen Formen

1) das *Oktaëder* (der Achtflächner) *) hat 8 Flächen, 12 Kanten und 6 Ecken. Die Flächen sind gleichseitige Dreiecke, die Kanten untereinander gleich, die Ecken gleich und 4flächig.

Die 3 oktaëdrischen Axen (die eigentlich krystallographischen Axen) verbinden je 2 entgegengesetzte Ecken; die durch 2 parallele Kanten gelegten Schnitte sind daher Quadrate.

---

*) So weit wir uns hier, über die Methode der Krystallbeschreibung des Verf. zu berichten, ausdehnen dürfen, werden wir für jedes System die ausführliche Beschreibung einer Krystallgestalt folgen lassen, damit auch des Verfassers ausgezeichnete Klarheit bis zum Einzelnen entnommen werden könne.

Die 4 hexaëdrischen Axen verbinden die Mittelpunkte 2er paralleler Flächen. Neigung 2er in der Oktaëderecke gegenüber liegender

Flächen 70° 32′ Kanten 90°

Neigung der Flächen in den Kanten 109° 28′.

Beispiele von Mineralien, die in dieser Form vorkommen, sind: Spinell, Magneteisenstein, Flufsspath. Das Oktaëder ist die Form des regulären Krystallisationssystems, bei welcher eine jede Fläche die 3 unter sich rechtwinklichen Axen in dem einfachsten Verhältnisse schneidet, nämlich so, dafs sie alle gleich lang sind. Man nennt daher diese Axen vorzugsweise die oktaëdrischen.

Zur Bezeichnung des Oktaëders und der Formen des regulären Systems überhaupt bedient man sich dieser 3 unter sich rechtwinklichen Axen. Man bezeichnet eine jede derselben mit a, und da beim Oktaëder alle 3 Axen vom Mittelpunkte bis zum Durchschnitte der Flächen gleich lang sind, so ist die Bezeichnung einer Fläche des Oktaëders und somit des Oktaëders selbst: (a : a : a)

2) *das Hexaëder* (der Sechsflächner, Würfel). Das Zeichen einer Fläche und also des Hexaëders selbst ist: (a : ∞a : ∞a)

3) *das Dodekaëder* (der Zwölfflächner, das Rhombendodekaëder, Granataëder) und das Zeichen desselben: (a : a : ∞a)

Sehr zweckmäfsig sind hierauf gleich die vorkommenden Combinationen dieser 3 Gestalten und so bei allen folgenden Beschreibungen, nämlich *Dodecaëder* und *Oktaëder*, *Dodecaëder* und *Hexaëder*, *Dodecaëder*, *Hexaëder* u. *Oktaëder* eben so genau, als klar und faslich beschrieben und Beispiele so krystallisirt gefundener Mineralien dem Namen und Fundorte nach angegeben.

4) *die Ikositetraëder* (Vierundzwanzigflächner)

Man kennt bis jetzt zwei Arten von Ikositetraëder; bei der einen werden 3 Axen von jeder Fläche in dem Verhaltnisse von 1 : 1 : ½, bei der 2ten von 1 : 1 : ⅓ geschnitten; ihre Zeichen sind daher:

(a : a : ½ a)
(a : a : ⅓ a)

das erste wird *Leucitoëder*, weil es beim Leucit vorkommt und das 2te *Leucitoïd* genannt.

5) *die Triakisoktaëder* (Dreimalachtflächner oder Pyramidenoktaëder).

Der Verf. gibt 2 Arten derselben an, deren Zeichen sind:

(a : a : 2 a)
(a : a : 3 a)

6) *die Tetrakishexaëder* (Viermalsechsflächner)

Der Verfasser zählt 4 Arten davon auf, deren Zeichen sind;

(3/2 a : a : ∞ a)
(2 a : a : ∞ a)
(5/2 a : a : ∞ a)
(3 a : a : ∞ a)

7) *die Hexakisoktaëder* (Sechsmalachtflächner).

Deren beschreibt der Verf. 5, nämlich:

(a : ½ a : ⅓ a)
(a : ⅓ a : ¼ a)
(a : ½ a : ¼ a)
(a : ⅓ a : ⅐ a)
(⅓ a : ⅕ a : 1/11 a)

Mit diesen schliefst sich die Zahl der homoëdrischen Gestalten dieses Systems. Der Verf. gibt dann noch eine Uebersicht derselben nebst ihren allgemeinen Zeichen und geht nun, nach einem kurzen aber genügenden Beweise, dafs keine anderen 1fachen Formen dieses Systems weiter vorkommen können, zu der *Aufzählung der möglichen Zonen und der in denselben liegenden Flächen* über.

B. An hemiëdrischen Formen:

1) *das Hemioktaëder* (Halbachtflächner, Tetraëder oder Vierflächner).

Für ein und dieselbe Stellung des Oktaëders erhält man 2 Hemioktaëder, die durch rechts und links sich unterscheiden; ihre Zeichen sind daher:

½ r (a : a : a) und ½ l (a : a : a)

2) *die Hemikositetraëder* (Halbvierundzwanzigflächner). Der Verfasser führt davon 2 an, nämlich:

r ½ (a : a : ½ a) und l ½ (a : a : ½ a)
r ½ (a : a : ½ a) und l ½ (a : a : ⅓ a)

3) *die Hemitriakisoktaëder* (Halbdreimalachtflächner) Wovon nur

r ½ (a : a : 2 a) und l ½ (a : a : 2 a)

vorkommt.

4) *die hemihexakisoktaëder* (Halbsechsmalachtflächner). Davon beschreibt der Verfasser:

r ½ (a : ½ a : ⅓ a) und l ½ (a : ½ a : ⅓ a)
r ½ (a : ⅓ a : ⅕ a) und l ½ (a : ⅓ a : ⅕ a)

5) *die Hemitetrakishexaëder* (Halbviermalsechsflächner oder Pentagondodecaëder), wovon der Verf.

r ½ (2 a : a : ∞ a) und l ½ (2 a : a : ∞ a)
r ½ (3/2 a : a : ∞ a) und l ½ (3/2 a : a : ∞ a)
r ½ (4/3 a : a : ∞ a) und l ½ (4/3 a : a : ∞ a)

beschreibt.

6) *die Hemioktakishexaëder* (Halbachtmalsechsflächner). Der Verf. zählt davon 3 Arten auf, nämlich:

r ≠ ½ (a : ½ a : ⅓ a) und l ≠ ½ (a : ½ a : ⅓ a)
r ≠ ½ (a : ½ a : ¼ a) und l ≠ ½ (a : ½ a : ¼ a)
r ≠ ½ (a : ⅓ a : ⅕ a) und l ≠ ½ (a : ⅓ a : ⅕ a)

Das Zeichen ≠ ist bei der Bezeichnung dieser Formen zum Unterschiede der Hemihexakisoktaëder hinzugefügt.

Hierauf folgt eine allgemeine Betrachtung über die hemiedrischen Formen dieses Krystallisationssystems, wo der Zusammenhang mit den entsprechenden homoëdrischen Formen eine nähere Bezeichnung findet.

II. *Das Zwei- und einaxige System*, welches alle diejenigen Formen in sich fafst, die 3 unter einander rechtwinkliche Axen besitzen, von denen 2 untereinander gleichartig,

gegen die 3te aber ungleichartig sind. Die nur 1mal vorhandene Axe wird zur Hauptaxe bei der Stellung dieser Gestalten gewählt und mit c bezeichnet; dadurch werden die übrigen zu Nebenaxen und jede derselben erhält das Zeichen a. Es gehören hierher:

A. An homoëdrischen Formen

1) *die Quadratoktaëder.* Sie haben 8 Flächen, 12 Kanten und 6 Ecken.

Die Flächen sind gleichschenkliche Dreiecke.

Die Kanten sind 2erlei: 8 Endkanten, 4 obere und 4 untere, in denen die Flächen mit den gleichen Schenkeln; 4 Seitenkanten, in denen die Flächen mit den Grundlinien aneinander liegen.

Die Ecken sind 2erlei: 2 Endecken, die 4flächig und gleichkantig sind, und 4 Seitenecken, die 4flächig und symmetrisch sind.

Der durch die Seitenkanten gelegte Schnitt ist ein Quadrat und heifst die *Basis* und nach ihr haben die 2 und 1axigen Oktaëder den Namen Quadratoktaëder erhalten. Die durch 2 parallele Endkanten gelegten Schnitte sind Rhomben.

Es kommen eine Menge Quadratoktaëder vor, die sich durch verschiedene Neigung der Flächen unterscheiden. Sie heifsen *spitze* oder *stumpfe*, je nachdem ihre Hauptaxen länger oder kürzer sind, als jede ihrer Nebenaxen.

Die Hauptaxe verbindet die entgegengesetzten Endecken, die Nebenaxen aber haben in den verschiedenen Quadratoktaëdern 2 verschiedene Lagen, wodurch diese Oktaëder sich wesentlich von einander unterscheiden und in 2 Abtheilungen zerfallen. Es folgt jetzt nun hier die nähere Erläuterung dieser Lage, in den einen nämlich enden die Nebenaxen in den Seitenecken und in den andern in dem Mittelpunkte der Seitenkanten; die der ersteren nennt der Verf. *Quadratoktaëder 1ster Ordnung* u. die der 2ten *Quadratoktaeder 2ter Ordn.*

Die verschiedenen Oktaëder der einen oder der andern dieser Ordnungen, wie auch der ersten und 2ten Ordnung unter einander, können in Combinationen vorkommen; die Beobachtung hat jedoch gelehrt, dafs stets nur solche mit einander in Combination treten, deren Hauptaxe bei gleichen Nebenaxen in 1fachen und rationalen Verhältnissen stehen. Dasjenige unter diesen in Combination vorkommenden Oktaëdern, welches man zu wählen hat, um jene Verhältnisse vergleichen zu können, nennt der Verf. die *Grundform* oder das *Hauptquadratoktaëder* (Hauptoktaëder).

Die Bezeichnung der Grundform ist nun: (a : a : c), die der Oktaëder 1ster Ordnung: (a : a : mc), die der Oktaëder 2ter Ordnung: (a : ∞a : mc), in welchen Zeichen m immer eine 1fache rationale, ganze oder gebrochene Zahl bedeutet.

Der Verfasser geht nun zu den näheren mathematischen Beziehungen der mit einander in Combination erscheinenden Quadratoktaëder, wie auch dahin über, dafs die Quadratoktaëder, welche verschiedenen Mineralgattungen angehören, unter einander in einem völlig irrationalen Verhältnisse und daher zu einander in gar keinem Zusammenhange stehen, und macht zuletzt noch aufmerksam auf die Bestimmung des Axenverhältnisses der Grundform.

2) *die gerade Endfläche.* Sie ist rechtwinklich gegen die Hauptaxe geneigt, also den Nebenaxen parallel und ihr Zeichen daher: (∞a : ∞a : c)

3) *die rechtwinklich vierseitigen Prismen,* oder die der Hauptaxe parallelen Flächen. Sie schneiden entweder beide Nebenaxen gleichmäfsig, oder nur eine derselben, und zerfallen hierdurch in *das 1ste rechtwinkliche 4seitige Prisma,* dessen Zeichen (a : a : ∞a) ist und in *das 2te rechtwinkliche 4seitige Prisma,* dessen Zeichen (a : ∞a : ∞c) ist.

Digitized by Google

4) *die Dioktaëder* (Zweimalachtflächner oder Viermalvierkantner), deren allgemeine Bezeichnung ist: (a : n a : m c)

5) *die achtseitigen Prismen* (vierundvierkantige Prismen), deren allgemeines Zeichen (a : n a : ∞ c) ist, womit sich die Reihe der 1fachen Gestalten dieses Systems schliefst. Hierauf folgt, wie beim regulären Systeme, eine *Uebersicht der Formen und Zonen dieses zwei- und einaxigen Systems.*

B. *An hemiëdrischen Formen.* Hierher nur ein *Hemioktaëder* dieses Systems (das 2- und 1axige Hemioktaëder), entstehend durch Vergröfserung der abwechselnden Flächen der Quadratoktaëder.

III. *Das drei- und einaxige Krystallisationssystem*, welches alle diejenigen Formen einschliefst, die 4 Axen so mit einander gemein haben, dafs 3 unter einander gleichartig sind und sich unter Winkeln von 60°, die 4te, ungleichartige, aber rechtwinklich schneiden. Die einzelne Axe wird als Hauptaxe, die drei andern als Nebenaxen betrachtet und die erstere mit c, jede der 3 andern mit a bezeichnet. Hierher:

A. *An homoëdrischen Formen.*

1) *die Hexagondodecaëder* (Sechseckzwölfflächner?). Sie haben 12 Flächen, 18 Kanten und 8 Ecken.

Die Flächen sind gleichschenkliche Dreiecke.

Die Kanten sind zweierlei, 12 Endkanten, 6 obere und 6 untere, und 6 Seitenkanten.

Die Ecken sind zweierlei, 2 Endecken, die 6flächig und regulär, 6 Seitenecken, die 4flächig u. symmetrisch sind.

Der durch die Seitenkanten gelegte Schnitt ist ein reguläres Sechseck und heifst die Basis; nach ihr sind die 3- und 1axigen Hexagondodecaëder benannt worden. Die durch 2 parallele Endkanten gelegten Schnitte sind Rhomben.

Digitized by Google

Die übrige Beschreibung der Hexagondodecaëder ist der der Quadratoktaëder analog.

Die Bezeichnung der Grundform ist: (a : a : ∞a : c) die der Hexagondodecaëder 1ster Ordn.: (a : a : ∞a : mc) die der 2ten Ordnung: (2a : a : 2a : mc), in welchen Zeichen m eine 1fache rationale, ganze oder gebrochene Zahl bedeutet.

Die Verhältnisse für die Combinationen sind ebenfalls wie die der Quadratoktaëder des vorhergehenden Systems.

2) *die gerade Endfläche.* Sie ist rechtwinklich gegen die Hauptaxe geneigt, also den Nebenaxen parallel, ihr Zeichen daher: (∞a : ∞a : ∞a : c)

3) *die sechsseitigen Prismen.* Sie sind Flächen, welche der Hauptaxe parallel gehen und der Verf. unterscheidet je nachdem dieselben nur 2 Nebenaxen oder alle 3 Nebenaxen schneiden, ein *1stes* und ein *2tes sechsseitiges Prisma.* Das Zeichen des ersten ist: (a : a : ∞a : ∞c) und das des zweiten: (2a : a : 2a : ∞c)

4) *die Didodecaëder* (Zweimalzwölfflächner), deren allgemeines Zeichen (a : na : pa : mc) ist.

5) *die zwölfseitigen Prismen* (sechsundsechsseitige Prismen), deren allgemeines Zeichen (a : na : pa : ∞c) ist.

Hiermit schliefst sich die Zahl der homoëdrischen Gestalten dieses Systems und der Verf. gibt, analog der vorhergehenden Systeme, hier wieder eine *Uebersicht der Formen des 3- und 1axigen Systems und der Lage ihrer Flächen in den verschiedenen Zonen.*

B. *An hemiëdrischen Formen.*

1) *die Hemidodecaëder* oder *Rhomboëder*, entstehend durch die Vergröfserung der abwechselnden Flächen eines Hexagondodecaëders. Sie sind verschieden, wie die ursprünglichen Formen, und zerfallen deshalb in Rhomboëder 1ster und 2ter Ordnung.

Das allgemeine Zeichen der 1sten ist: ½ (a : a : ∞a : mc) und das der 2ten: ½ (a′ : a′ : ∞a : mc)

Der Bruch ½ wird auch weggelassen, wenn nur von Rhomboëdern die Rede ist.

Eine ganz besondere Aufmerksamkeit verdienen die weiteren Reflexionen dieser Gestalten.

2) *die Hemidodecaëder* oder *Skalenoëder* (Halbzweimalzwölfflächner), entstehend aus der Vergröfserung der abwechselnden Flächen der Didodecaëder; das allgemeine Zeichen derselben ist daher:

½ (a : na : pa : mc)
½ (a′ : na′ : pa′ : mc)

Es folgen jetzt die Betrachtungen über die Combinationen dieser hemiëdrischen Gestalten und deren Zonen.

IV. *Das ein- und einaxige Krystallisationssystem*, welches alle diejenigen Krystalle einschliefst, die 3 unter einander rechtwinkliche Axen, welche sämmtlich ungleichartig sind, mit einander gemein haben.

Eine von diesen Axen wird als Hauptaxe ausgewählt, die andern werden dann als 1ste und 2te Nebenaxe unterschieden. Die Hauptaxe wird mit c, die 1ste Nebenaxe mit a und die 2te mit b bezeichnet. Dahin

A. *An homoëdrischen Formen.*

1) *Formen, deren Flächen gegen alle 3 Axen geneigt sind.* Es sind dies nur *Rhombenoktaëder.* Sie haben 8 Flächen, 12 Kanten und 6 Ecken.

Die Flächen sind ungleichseitige Dreiecke.

Die Kanten sind dreierlei: 4 Endkanten, welche die Endpunkte der Haupt- und ersten Nebenaxe verbinden, 4 Endkanten welche die Endpunkte der Haupt- und 2ten Nebenaxe verbinden, und 4 Seitenkanten, welche die Endpunkte der Nebenaxen verbinden. Die Endkanten lassen sich mit *1ste Endkante* und *2te Endkante* unterscheiden.

Die Ecken sind dreierlei und alle 4flächig und symmetrisch; 2 Endecken an den Enden der Hauptaxe, 2 Seitenecken an den Enden der 1sten und 2 dergleichen an den Enden der 2ten Nebenaxe. Man kann sie mit *erste Seitenecken* und *2te Seitenecken* unterscheiden.

Sowohl die durch die 1sten u. 2ten Endkanten, als auch die durch die Seitenkanten gelegten Schnitte sind Rhomben.

Wie bei den vorhergehenden einaxigen Gestalten legt auch hier wieder der Verf. die Nothwendigkeit von einer Grundform für die mit einander in Combination vorkommenden Rhombenoktaëder dar. Das Zeichen der Grundform ist dann: (a : b : c)

und die allgemeinen Zeichen der möglichen vorkommenden Oktaëder:

(a : b : m c)
(a : m b : c)
(m a : b : c)
(m a : n b : c)

in welchen wiederum die Buchstaben m und n immer 1fache und rationale Werthe haben, die bald gröfser oder kleiner als 1 sind.

Alle übrigen Gestalten dieses Systems sind nur *zusammengehörige Flächen.* Dahin

2) *gegen 2 Axen geneigte und zur 3ten parallele Flächen.* Sie sind

a) *die Seiten vertikaler 4seitiger Prismen, welche der angenommenen Hauptaxe parallel sind,* und deren allgemeines Zeichen daher: (a : m b : ∞ c), wo m auch = 1 seyn kann und wo für diesen besondern Fall die Formel dann das der Grundform angehörige Prisma bezeichnen würde.

b) *die Seitenflächen horizontaler Prismen, welche der 2ten Nebenaxe parallel sind.* Der Verfasser nennt sie *die ersten horizontalen Prismen.* Ihre Bezeichnung ist im Allgemeinen: (a : ∞ b : m c)

wo m wiederum = 1 seyn kann und wo dann das Zeichen das erste, der Grundform angehörige horizontale Prisma darstellen würde.

c) *die Seiten horizontaler Prismen, welche der 1sten Nebenaxe parallel sind: 2te horizontale Prismen.* Ihr allgemeines Zeichen ist: $(\infty a : mb : c)$, wo m = 1 seyn kann und die Formel dann das Zeichen des 2ten horizontalen Prismas der Grundform abgeben würde.

3) *gegen eine Axe geneigte und den 2 andern parallele Flächen.* Deren sind

a) Flächen, die die 1ste Nebenaxe rechtwinklich schneiden, also $(a : \infty b : \infty c)$

b) Flächen, die die 2te Nebenaxe rechtwinklich schneiden, also $(\infty a : \infty b : c)$ und

c) Flächen, die die Hauptaxe rechtwinklich schneiden, also $(\infty a : \infty b : c)$

Die letzteren nennt der Verf. *die geraden Endflächen*, die 1sten *die 1sten* und die 2ten *die 2ten Seitenflächen.*

Hiermit schliefst sich die Zahl der 1fachen Formen dieses Systems. An den geeigneten Stellen ist der vorkommenden Combinationen, wie bei den vorhergehenden Systemen genügend gedacht.

Es folgt dann zur Uebersicht der vorkommenden Formen die Angabe der *Zonen und der zu ihnen gehörigen Flächen dieses 1- und 1axigen Systems.*

B. *An hemiëdrischen Formen.*

Hierher nur die Hemioktaëder dieses Systems.

Diesen 4 Systemen ganz gleich sind nun die noch übrigen 2 behandelt, nämlich:

V. *Das zwei- und eingliedrige Krystallisationssystem*, welches alle diejenigen Gestalten einschliefst, die 3 Axen haben, welche alle ungleich sind und von denen 2 unter einem schiefen Winkel gegen einander geneigt sind, die 3te

aber einen rechten Winkel mit den beiden andern macht und

VI. *Das ein- und eingliedrige Krystallisationssystem*, welches diejenigen Formen einschliefst, die 3 Axen haben, welche alle ungleich sind und sich sämmtlich unter schiefen Winkeln schneiden. Es wird aber Zeit seyn, jetzt auf die Arbeit selbst zu verweisen, wie sehr auch gerade in diesen beiden Systemen die Vorzüglichkeit der Methode des Verf. hervortritt.

Für den Sachkenner spricht eine ausgezeichnete Leistung am besten für sich selbst. Aus diesem Grunde wählten wir, die Beleuchtung des vorliegenden Werkes angehend, den Weg der ausführlichen Berichterstattung. Für den Krystallographen haben wir also hier nichts weiter zu bemerken; er wird, diejenigen der neueren Arbeiten über Krystallographie, welche eine besondere Berühmtheit erlangten und von denen wir im Eingange einen Abrifs versuchten, damit vergleichend, die vielen Vorzüge dessen was dem Verfasser eigenthümlich ist, ohne Mühe entdecken, die Klarheit, Leichtfafslichkeit des Vortrages und für das Ziel, was der Verf. sich steckte, die den Gegenstand völlig erschöpfende Ausdehnung gewahren können und sich so zu einem unmittelbaren Studium des Werkes selbst veranlafst fühlen.

Ein besonderes Vergnügen macht es uns aber, dem Anfänger in der Krystallographie versichern zu können, dafs wir des Verfassers Aufgabe, einen seither so sehr der Schwerfafslichkeit beschuldigten Theil der Naturgeschichte in möglichst einfacher Form darzustellen, durch diese Leistung vollkommen für gelöst erachten; wenigstens sind wir nicht im Stande, ein leichtfafslicheres Werk über diesen Gegenstand zu empfehlen. Mit der zu dem Studium einer Doctrin mathematischer Wesenheit immer nöthigen Aufmerksamkeit, selbst aber auch ohne bedeutende Vorbildung, wird der An-

Digitized by Google

ANNALEN

DER

PHARMACIE

von

Ph. Lorenz Geiger u. Justus Liebig.

Band X.

(Mit 1 Steintafel.)

Heidelberg.

Universitäts-Buchhandlung von C. F. Winter.

1834.

ANNALEN

DER

PHARMACIE.

Vereinigte Zeitschrift

des *Archivs des Apotheker-Vereins im nördlichen Teutschland.* *Band XLVIII.*

und

des *Magazins für Pharmacie und Experimentalkritik.* *Band XLV.*

Von

Rudolph Brandes, Philipp Lorenz Geiger

und

Justus Liebig.

(Mit 1 Steintafel.)

Heidelberg.

Universitäts-Buchhandlung von C. F. Winter.

1834.

Inhaltsanzeige des X. Bandes.

Erstes Heft.

Erste Abtheilung.

Chemie und pharmaceutische Chemie insbesondere.

Seite

Ueber einige Stickstoff-Verbindungen. Von J. Liebig. . . . 1

Analyse der Harnsäure von J. Liebig. 47

Ueber die Darstellung und Prüfung des officinellen Zinkoxyds nebst analitischen Untersuchungen über die Mischung des kohlensauren Zinkoxyds. Von Dr. H. Wackenroder. . 49

I. Flores Zinci per calcinationem. 52

II. Zincum oxydatum album purum. 63

Ueber Ferrum carbonicum. Von Wilkens. 86

Bereitung des Knallquecksilbers. 88

Ueber verschiedene Amalgame. Von C. Klauer. 89

Robiquet's Verfahren zur Darstellung von künstlichem Ultramarin. 91

Ueber Inulin. Von L. Clamor Marquart. 92

Nachtrag. 101

Neue Untersuchungen über die Zusammensetzung des Blutwassers des menschlichen Blutes. Von Dr. F. Boudet. . . . 103

Von dem Serolin. 112

Analyse des Blutes bei Phthisis pulmonalis. Von W. R. Clanny. 114

Analyse des Fischbeins. Von Fauré. 115

Zweite Abtheilung.

Pharmaceutische Naturgeschichte und Pharmakognosie.

Ueber Radix Jalapae und ihre Mutterpflanze. Von Nees von Esenbeck und Cl. Marquart. 118

Ueber einen neuen Balsam von Tolu. Von Bonastre. . . . 128

Zweites Heft.

Erste Abtheilung.

Physik, Chemie und pharmaceutische Chemie insbesondere.

Seite

Methode homogenes Licht von grofser Intensität zu erhalten, von F. H. Talbot. 129

Beobachtungen über die Umstände, welche eine Entzündung der Kohle in athmosphärischer Luft bei gewöhnlicher Temperatur bewirken können, von W. Hadfield. 130

Versuch zur Erklärung der freiwilligen Entzündung von Kohle, von J. Davies. 134

Ueber Kali carbonicum e Tartaro, von C. Bauersachs. . . 136

Ueber die Darstellung von kohlensaurer Magnesia, von E. Durand. 140

Abhandlung über den Gerbestoff (Tanninsäure) und die Gallussäuren, von J. Pelouze. 145

Ueber die Zusammensetzung der Gerbesäure (Gerbestoff) und der Gallussäuren, von J. Liebig. 172

Ueber das Verhalten der Aepfelsäure bei erhöheter Temperatur, von J. Pelouze. 180

Neue Analyse der Kockelskörner, von J. Pelletier und J. P. Couerbe. 181

Bemerkungen der Redaktion zu der Abhandlung der Herrn Pelletier und Couerbe. 208

Ueber die Zusammensetzung der Gerbesäure, von J. Pelouze. 210

Ueber die kleine Baldrianwurzel (Valeriana officinalis L.), von Dr. J. B. Trommsdorff. 213

Chemische Untersuchung einer Concretion, welche sich auf der Krystalllinse eines Pferdes gebildet hatte, von Lassaigne. 228

Chemische Untersuchung einer Concretion, die in einem Balggeschwulst am Kinnbacken eines Pferdes sich gebildet hatte, von R. Brandes. 229

Bericht der Herrn Robiquet, Chevreul und Dumas, über 2 Abhandlungen der Herren Joh. Penot und Apoth. Morin, betreffend die Analyse des Kuhmistes. 232

Zweite Abtheilung.

Naturgeschichte und Pharmakognosie.

Ueber das natürliche kohlensaure Mangan oder den Manganspath, von Stromeyer. 235

Molybdänsaures Bleioxyd 237

Vergleichende Versuche über die Briançoner Manna und die von Fraxinus excelsior, von Bonastre. 237

Ueber Cubawachs, von R. Brandes. 239

Dritte Abtheilung.

Therapie, Arzneiformeln und Toxikologie.

Seite

Jodschwefel gegen Grind. 243
Ueber den therapeut. Werth des Salicins. 243
Formel zum Gebrauche des Ricinusöls. 244
Pradiers Mittel gegen die Gicht. 244
Nutzen des Schwefelalkohols. 245
Emplastrum narcoticum 245
Kalkwasser und Milch bei chronischen Diarrhöen. 246
Ueber die Nothwendigkeit, das Stärkmehl bei Anwendung von Klystieren zu kochen. 246
Arsenikalische Zubereitung bei fressenden Geschwüren. . . . 247
Schwefelsaures Chinin mit Tabak bei intermittirendem Kopfschmerz. 247
Vergiftungsfall durch Mohnsamen, von Lechler. 248

Drittes Heft.

Erste Abtheilung.

Chemie und pharmaceutische Chemie insbesondere.

Notiz über einen neuen Cyanäther, von J. Pelouze. . . . 249
Notiz über die Wirkungsweise der Salpetersäure auf das Eisen, von J. F. W. Herschel. 250
Methode zur Darstellung des Kupferoxyduls, von M. J. Malagutti. 256
Ueber die Farben, welche man aus Gold darstellen kann, deren Bereitung und Anwendung in den Künsten, von Golfier Besseyre. 257
Ueber die Verbindung einiger Bleihaloide mit Bleioxyd, von Rudolph Brandes. 266
Organisch-chemische Untersuchungen von J. Dumas. . . . 277
Ueber Mesit (Essiggeist) und Holzgeist, von Dr. C. Reichenbach. 298
Bemerkungen zu der vorstehenden Abhandlung des Herrn Dr. Reichenbach, von der Redaction. 315
Analyse des ätherischen Oels des schwarzen Senfs, von J. Dumas und J. Pelouze. 324

Seite

Ueber die salzigen Bestandtheile der Beeren des Gerbersumachs, von Dr. J. B. Trommsdorff. 328

Ueber das Baregin, von Longchamp. 333

Bemerkungen über eine Art organischer Materie, die sich in Schwefelquellen findet, von Carl Daubeny. . . . 336

Zweite Abtheilung.

Naturgeschichte und Pharmakognosie

Ueber Nanary oder ostindische Salsaparille, von Fried. Bassermann in Mannheim. 348

Versuche über mehre Theile der Sophora japonica, von Fleurot zu Dijon. 350

Ueber Melia sempervir., die Lilas der Antillen, von Ricord-Madianna. 352

Notiz über die Maulbeerbäume, welche um Paris gezogen werden. 354

Dritte Abtheilung.

Arzneiformeln.

Syrupus Belladonnae 357

Verfälschung von Limonensyrup 358

Syrupus Guajaci. . . . . —

Bemerkung über Wermuthtinktur und Zimmtwasser, von A. J. Lenedella. . . . . —

Bittermandelwasser mittelst Pfirschenkerner. 359

Syrupus florum Acaciarum 360

Spiritus Acaciarum . . . . . —

ANNALEN
DER PHARMACIE.

X. Bandes erstes Heft.

Erste Abtheilung.
Chemie und pharmaceutische Chemie insbesondere.

Ueber einige Stickstoff-Verbindungen

von

Justus Liebig.

Die nachfolgende Abhandlung umfafst eine Reihe von neuen Verbindungen, deren Entstehung eben so sonderbar und merkwürdig ist als ihr Verhalten und ihre Eigenschaften. Diese Verbindungen enthalten die Elemente der organischen Körper; sie haben in Beziehung auf ihre Veränderungen und Zersetzungen mit keiner Klasse eine gröfsere Aehnlichkeit als mit der Klasse der thierischen Substanzen.

Die Untersuchung und Beschreibung fertig gebildeter organischer Verbindungen, so wichtig sie auch an und für sich ist, kann über die Gesetze, nach welchen Veränderungen und Zersetzungen in der organischen Natur vor sich gehen, wenig Aufschlufs geben; wir müssen hauptsächlich diese Verwandlungen zu erforschen suchen und in dieser Beziehung kann in der organischen Chemie nur der analytische Weg zum Ziele führen.

Wir sind in diesem Theile der Chemie noch weit von dem scharf begrenzten Standpunkte der anorganischen ent-

Digitized by Google

fernt; jeder neue Körper findet in letzterer seinen Platz, seine Entdeckung ist die Geschichte seiner Verbindungen. Mit der einfachen Thatsache von der Natur des Broms kannte man alle Verbindungen die es einging. Aber auch die organischen Körper, so mannichfaltig sie seyn mögen, stehen zu einander ebenfalls in festen und begrenzten Beziehungen, sie sind Glieder einer und derselben Kette, von welcher wir bis jetzt nur hier und da eine kleine Strecke verfolgen konnten. Jede neue Beobachtung, jeder neue Versuch, welche Anomalien er auch darbieten mag, gibt aber immer neue Anhaltpunkte zur Entwickelung dieses Zusammenhanges ab. Das Oxamid, früher eine isolirt stehende Thatsache, ist zu einem Glied in einer consequenten Reihe von Erscheinungen geworden; die Zersetzung einiger Salze auf trocknem Wege hat über die trockne Destillation ganz befriedigende Aufschlüsse gegeben. Auf diese Weise werden nach und nach alle Erscheinungen in den Verbindungen und Verhältnissen der organischen Körper ihre Erklärung, jeder von diesen Körpern wird seinen Platz in dem Systeme finden.

Der Weg zu organischen Untersuchungen kann kein anderer als der analytische seyn; nur die Elementaranalyse kann dem Gange Sicherheit, kann den Folgerungen und Schlüssen Festigkeit geben. Ich will keineswegs dem Werth der qualitativen Untersuchung entgegentreten, allein diese vermehrt die Masse unserer Kenntnisse, ohne ihrem Gehalt das Geringste zuzusetzen; sie unterstützt unbestimmte Beobachtungen und läfst uns über das wahre Verhalten in Ungewifsheit. Wir können durch Behandlung einer organischen Materie, der Galle z. B., mit den verschiedenartigsten Agentien eine Reihe von Körpern abscheiden, deren Anzahl und Eigenschaften mit der Natur der Substanzen, aus denen sie hervorgegangen sind, in augenscheinlichem Widerspruche stehen. Die Analyse allein kann hier entscheiden, welche

Digitized by Google

von diesen Körpern Erzeugnisse der Stoffe sind, die man darauf einwirken liefs; sie beweist mit unumstöfslicher Gewifsheit, auf welche Weise Veränderungen vor sich gegangen sind und welche Körper daran Antheil genommen haben.

Unsere Einsicht in die geheimnifsvollen Processe der Ernährung etc. des thierischen Organismus wird eine ganz andere Bedeutung gewinnen, wenn, anstatt uns zu begnügen die in den verschiedensten Organen vorkommenden Stoffe in zahlreiche andere Verbindungen zu zerlegen, Verbindungen deren Eigenschaften uns nichts lehren, wenn wir, ohne auf diese Eigenschaften Rücksicht zu nehmen, ihren Veränderungen und Verwandlungen, Schritt vor Schritt durch die Elementaranalyse folgen. Indem wir auf diese Weise von einem Ringe zum andern gelangen, nähern wir uns ohne Zweifel dem Punkte immer mehr, von welchem die Kette ausgeht, so unendlich weit er auch entfernt seyn mag, allein wir nähern uns.

Wir wissen dafs der Sauerstoff der Luft zu dem Blute bei dem Athmungsprocesse in einer bestimmten Beziehung steht, wir weisen die Veränderungen nach, welche die Luft erleidet und beobachten die Erscheinungen, die in der Lunge vor sich gehen: wenn es aber der Chemie nicht gelingt, in dem thierischen Körper alle Veränderungen in den Organen und den damit in Wechselwirkung kommenden Stoffen zu verfolgen und Einsicht in dieselben zu erlangen, so lohnt es sich nicht der Mühe sich damit zu beschäftigen; soviel halte ich für gewifs: der Weg den man zeither eingeschlagen hat, zersplittert die Kräfte ohne reellen Gewinn zu bringen.

In den Versuchen, welche ich jetzt beschreiben will, habe ich die Veränderungen zu verfolgen gesucht, welchen ein ternär zusammengesetzter Körper unter gewissen Umständen unterliegt; ich habe diese Veränderungen rein analytisch behandelt, und in vielen andern Beziehungen wird man des-

Digitized by Google

halb die Versuche sehr unvollkommen finden. Dieser Körper ist das Schwefelcyan.

Die thierischen und vegetabilischen Körper sind ebenfalls ternär zusammengesetzte Atome und wenn man auch unter diesen bis jetzt keine gefunden hat, die mit den folgenden in einer bestimmten Beziehung stehen, so ist auf der andern Seite vollkommen gewifs, dafs die Modificationen und Zersetzungen, die sie durch die gewöhnlichen Reagentien erfahren, auf dieselbe oder auf eine ähnliche Art vor sich gehen.

Wenn man durch eine Auflösung von Schwefelcyankalium einen Strom Chlorgas leitet, oder statt dessen mit verdünnter Salpetersäure kocht, so schlägt sich ein hochgelber pulvriger Körper nieder, dessen Zusammensetzung mit der des Radikals der Schwefelblausäure identisch ist; ich habe ihn deshalb in einer früheren Arbeit als Schwefelcyan betrachtet.

In trocknem Zustande erhitzt zerlegt sich dieses Schwefelcyan; man erhält eine beträchtliche Menge Schwefel und Schwefelkohlenstoff und es bleibt eine citronengelbe pulvrige Substanz zurück, welche den Ausgangspunkt der folgenden Versuche bildet.

Dieser Körper ist schon vor mir von Berzelius bei Destillation des Schwefelcyanquecksilbers beobachtet worden; er bemerkte die Feuerbeständigkeit desselben, indem er fand, dafs er weniger flüchtig sey als Zinnober.

Das Schwefelcyanquecksilber liefert die nämlichen Produkte wie das Schwefelcyan, nur dafs man, anstatt Schwefel, Schwefelquecksilber erhält. Es ist klar, da sonst kein anderes Produkt bei diesen Zersetzungen als Schwefel, Schwefelkohlenstoff und der gelbe Körper erhalten wird, dafs letzterer reicher an Stickstoff seyn mufs als das Cyan, indem ein Theil seines Kohlenstoffs mit Schwefel verbunden weggeht.

In der That enthält dieser Körper, nachdem er bis zum Rothglühen erhitzt worden, keinen Schwefel; er ist im Wasser und allen indifferenten Flüssigkeiten unlöslich und wird davon nicht verändert.

Einer Temperatur ausgesetzt, bei welcher grünes Bouteillenglas weich wird, zerlegt er sich in reines Cyangas und Stickgas und zwar werden von 4 Vol. des Gasgemenges 3 Vol. durch Kali absorbirt, während reines Stickgas zurückbleibt.

Wird er vermittelst Kupferoxyd verbrannt, so erhält man Kohlensäure und Stickgas im Verhältnifs = 3 : 2.

Ueber seine Zusammensetzung kann man darnach nicht zweifelhaft seyn; der Art ihrer Bildung nach enthält diese Substanz nur Stickstoff und Kohlenstoff.

				in 100 :
6 At.	Kohlenstoff	458,622	—	39,36
8 „	Stickstoff	708,144	—	60,64
		1166,766		

Die Entstehung dieses Körpers aus dem Schwefelcyan erklärt sich leicht; von 4 At. Schwefelcyan = 8C + 8N + 8S gehen 2 Atome Schwefelkohlenstoff = 2C + 4S und 4 At. Schwefel (4 S) hinweg und es bleibt aller Stickstoff in Verbindung mit 6 Kohlenstoff zurück.

Wenn man diesen Körper, den ich *Melon* nennen will, in trocknem Chlorgas erhitzt, so entsteht eine weifse flüchtige Verbindung von starkem, die Augen heftig ergreifendem Geruch. Dieselbe Substanz scheint sich zu bilden, wenn man 2 Theile Quecksilberchlorid mit 1 Theil Schwefelcyankalium zusammen erhitzt; bei einer schwachen Erwärmung wirken beide unter Schmelzung heftig auf einander; es entsteht ein starkes Aufblähen unter Entwickelung von Schwefelkohlenstoff.

Mit Kalium erhitzt verbindet sich das Melon damit unter Feuererscheinung; es entsteht eine leicht schmelzbare durch-

Digitized by Google

sichtige Masse; sie ist in Wasser auflöslich, die Auflösung besitzt einen bittermandelartigen Geschmack, enthält aber keine Spur kleesaurer oder einer Cyanverbindung, sie bringt in Metallsalzen Niederschläge, welche aber keine Aehnlichkeit mit Cyanverbindungen haben. Die Auflösung selbst wird bei Zusatz von Säuren zerlegt und es wird ein weifser Körper in voluminösen Flocken niedergeschlagen, der in einem Ueberschusse von Alkali leicht löslich ist.

Bei Verbindung des Melons mit Kalium bemerkt man einen schwachen Ammoniakgeruch, dessen Entstehung ohne Zweifel von dem Wasserstoff einer kleinen Quantität Steinöl herrührt, von dem das Kalium nicht befreit werden kann.

Wie die eben erwähnten Eigenschaften zeigen, besitzt das Melon mit keiner Klasse von Körpern eine gröfsere Aehnlichkeit als mit der Klasse, die wir Radikale nennen.

Ich habe gesucht mir gröfsere Mengen dieser Substanz durch Zerlegung von Schwefelcyankalium mittelst Chlor auf trocknem Wege zu verschaffen. Die Produkte dieser Zersetzung sind aus einer frühern Arbeit (Pogg. Annalen B. 91 S. 445) schon bekannt. Wenn man Schwefelcyankalium in trocknem Chlorgas über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so geht bei einem gewissen Zeitpunkte eine heftige Zersetzung vor sich; es erhebt sich ein dicker rother Dampf, der sich in rothen nicht krystallinischen Blättchen an die Wände der Retorte anlegt; dabei erzeugt sich Chlorschwefel und das von Serullas entdeckte, bei gewöhnlicher Temperatur feste Chlorcyan.

Bei gelindem Erwärmen in Chlorgas, besonders wenn die Wärme nicht über den Schmelzpunkt des Schwefelcyankaliums getrieben wird, destillirt im Anfang Chlorschwefel begleitet von einer andern Verbindung ab und zuletzt bemerkt man Chlorcyan, das sich im Halse der Retorte in langen Nadeln anlegt.

Der Rückstand in der Retorte hinterläfst, nachdem man das entstandene Chlorkalium durch Waschen entfernt hat, eine hellgelbe, in trocknem Zustande leichte und pulvrige Substanz, die nach dem Glühen in ihrem Verhalten und ihren Eigenschaften mit dem Melon identisch ist.

Mit Aetzkalilauge erhitzt löst sich das Melon langsam und unter beständiger Ammoniakentwickelung auf; noch während dem Kochen, reichlicher beim Erkalten, sieht man in der Flüssigkeit eine Menge langer, seidenartiger, durchsichtiger Krystalle entstehen, zu welchen zuletzt die ganze Masse erstarrt. Wie die Entwickelung von Ammoniak schon andeutet, mufs die Substanz welche hier mit dem Kali eine Verbindung eingegangen ist, weniger Stickstoff enthalten als das Melon selbst; sie kann keine Oxydationsstufe desselben seyn. In Salpetersäure löst sich das Melon ebenfalls auf; man bemerkt beim Kochen ein beständiges Aufbrausen, ohne Entwickelung von Salpetergas oder nur einer geringen Menge. Aus der sehr sauern Flüssigkeit, welche Ammoniak enthält, krystallisirt in langen Nadeln eine besondere Säure, auf deren nähere Untersuchung, sowie auf die des vorhergehenden Kalisalzes, ich später zurückkommen werde.

Zur Darstellung von möglichen Verbindungen des Melons mit Wasserstoff oder Sauerstoff gaben diese Wege keine Hoffnung; ich habe durch directe Zersetzung der Schwefelblausäure diesem Zweck näher zu kommen gesucht.

Es ist bekannt, dafs durch Destillation des Schwefelcyankaliums mit Schwefelsäure ein Theil der abgeschiedenen Schwefelblausäure zerlegt wird; man bemerkt dafs das Destillat Schwefelwasserstoff und Blausäure enthält, und im Rückstande findet man ein anderes Produkt, einen hellgelben pulverigen Körper, der zum Theil in Wasser oder in sauren und alkalischen Flüssigkeiten auflöslich ist. Mit der Säure findet man ferner Ammoniak verbunden. Gewöhnlich

Digitized by Google

schreibt man diese Zersetzung einer Reaction der Bestandtheile der Schwefelblausäure auf die Schwefelsäure zu, allein welche Säure man auch nehmen mag, Phosphorsäure, Kleesäure oder Salzsäure, man bemerkt stets dafs ein Theil der Schwefelblausäure auf dieselbe Weise sich zersetzt. Um diese Säure ganz rein zu haben, gibt es beiläufig bemerkt keine andere Methode als die von Berzelius, nach welcher Schwefelcyansilber durch Schwefelwasserstoffsäure oder sehr verdünnte Salzsäure zerlegt wird. Obgleich mich diese Zersetzung meinem Zwecke, nämlich eine Wasserstoffverbindung unter ihren Produkten zu finden, nicht näher gebracht hat, so will ich sie doch mit einigen Worten beschreiben.

Wenn man in einer tubulirten Retorte, welche mit einem Kühlapparate verbunden ist, Schwefelcyankalium schmilzt und getrocknetes salzsaures Gas darüber leitet, so wird dieses Salz mit grofser Heftigkeit zerlegt. Wöhler hat schon gefunden, dafs die Schwefelblausäure in freiem Zustande für sich nicht bestehen kann; sie zerlegt sich gröfstentheils in eine feste Substanz, welche den Hals der Retorte mit einer dicken Masse überzieht; sie ist dunkelroth, scharlachroth, rothgelb und stellenweise hochgelb gefärbt. Es entwickelt sich bei dieser Zersetzung kein permanentes Gas. Leitet man das überschüssige salzsaure Gas, ohne es abzukühlen in Wasser, so erwärmt sich letzteres wie gewöhnlich, aber man sieht bei einer gewissen Temperatur ein förmliches Aufwallen, wie in einer siedenden Flüssigkeit entstehen. Wird das Gas hingegen stark abgekühlt und das Wasser kalt gehalten, so sieht man darin Schwefelkohlenstoff in grofsen klaren Tropfen niederfallen. Das Aufwallen in dem erwärmten Wasser wird allein durch die Verflüchtigung dieses Körpers veranlafst. Das vorgeschlagene Wasser wird von aufgenommener Salzsäure sehr sauer; es enthält Spuren eines krystallinischen gelben Körpers und liefert beim Abdampfen kry-

stallisirten Salmiak. Während der ganzen Operation bemerkt man einen starken Geruch nach Blausäure

Die feste rothe Masse, die sich in dem Retortenhalse absetzt, verbreitet an feuchter Luft saure Dämpfe, welche Eisensalze röthen; sie ist in Weingeist vollkommen löslich, die Auflösung ist roth, reagirt nicht sauer und besitzt einen knoblauchartigen Geruch. Durch diese Eigenschaft, die wie es scheint von einer Zersetzung begleitet ist, unterscheidet sich diese Substanz wesentlich von dem gelben pulverförmigen Schwefelcyan, welches vom Alkohol nicht aufgenommen wird.

Aber auch in Wasser ist dieses Produkt auflöslich; beim Kochen wird davon eine beträchtliche Menge aufgenommen indem das Wasser sehr sauer wird. Bei dem ersten Erhitzen entsteht in dem Wasser ein Aufbrausen wie von Entwickelung einer gasförmigen Substanz, welches so lange anhält, als die Auflösung dauert; was hier weggeht ist kein Gas sondern Schwefelkohlenstoff, der selbst dann zum Vorschein kommt, wenn die feste Substanz zur Vertreibung des mechanisch anhangenden Schwefelkohlenstoffs vorher erhitzt worden war.

Beim Erkalten der rothgelb gefärbten Auflösung, welche auf Eisensalze die bekannte Färbung der Schwefelblausäure hervorbringt, schlägt sich ein rothgelber pulvriger Körper nieder, der ausgewaschen nicht auf Pflanzenfarben reagirt; er löst sich in heifsem Wasser leicht auf und kann unverändert daraus wieder erhalten werden. Diese Auflösung fällt salpetersaures Silber in gelben dicken Flocken, die in der Flüssigkeit erhitzt, schwarz oder schwarzgrün werden, während sich ein Gas entwickelt.

Darnach besitzt dieser Körper Aehnlichkeit mit dem von Wöhler entdeckten Schwefelwasserstoffcyan, allein letzteres ist in Wasser bei weitem weniger leicht löslich und seine

Zersetzung mit Silbersalzen ist ungleich rascher, jedenfalls scheint die Zusammensetzung beider ähnlich zu seyn.

Da dieser Körper Schwefel in beträchtlicher Menge enthält, und ich kein Produkt wahrnehmen konnte, was auf eine supponirte Wasserstoffverbindung des Melons schliefsen liefs, so habe ich mich damit nicht weiter beschäftigt.

Ein anderer Weg, nämlich die trockne Dest. von schwefelblausaurem Ammoniak oder Schwefelcyanammonium, hat mich von meinen ursprünglichen Versuchen ganz abgeführt; ich hatte gehofft, unter den Produkten der Zerlegung dieses Salzes eine Melonwasserstoffsäure verbunden mit Ammoniak zu finden; das Hauptprodukt derselben ist aber ein neuer Körper, durch dessen Behandlung mit Alkalien und Säuren eine Reihe neuer Verbindungen entsteht, die ich jetzt beschreiben will.

Verhalten des Schwefelcyanammoniums bei der trocknen Destillation.

Die Darstellung des Schwefelcyanammoniums in trocknem Zustande ist seiner Zerfliefslichkeit wegen mit Schwierigkeiten verknüpft, und da ein Gemenge von Schwefelcyankalium mit Salmiak durchaus das nämliche Resultat gibt, so ist bei allen folgenden Versuchen, wo von der Destillation dieses Salzes die Rede ist, ein Gemenge von 2 Theilen Salmiak mit 1 Theil Schwefelcyankalium verstanden.

Dieses Salz ist, beiläufig bemerkt, genau zusammengesetzt wie Harnstoff, in welchem der Sauerstoff durch Schwefel vertreten ist; man wird die Aehnlichkeit beider Formeln in die Augen fallend finden:

Harnstoff . . . . . 2 C + 4 N + 8 H + 2 O

Schwefelcyanammonium 2 C + 4 N + 8 H + 2 S

Schon bei einer Temperatur, welche den Siedpunkt des Wassers um einige Grade übersteigt, zerlegt sich dieses

Salz und diese Zersetzung ist um so vollständiger, je weniger man sich beeilt die Temperatur zu steigern.

Bei der ersten Einwirkung des Feuers entwickelt sich eine beträchtliche Menge Ammoniakgas; nach einiger Zeit bemerkt man Schwefelkohlenstoff und man sieht in dem Halse der Retorte eine Menge Krystalle von Schwefelammonium.

Die Quantität des Ammoniaks ist so beträchtlich, dafs aller Schwefelkohlenstoff als Gas diesem beigemengt bleibt und sich nicht verdichtet; wenn man aber die Ausgangsröhre des Kühlapparates, den man mit der Retorte verbunden hat, in Wasser leitet, so sieht man mit jeder Gasblase Ammoniak, die sich verdichtet, einen Tropfen Schwefelkohlenstoff zu Boden fallen. Man wird es nicht ohne Vortheil finden, letzteren bei dieser Zersetzung zu sammeln, denn man erhält davon beinahe den vierten Theil vom Gewicht des angewendeten Schwefelcyankaliums.

Während des ganzen Verlaufs der Destillation entwickelt sich kein beständiges Gas, das Schwefelcyanammonium zerlegt sich gänzlich in Ammoniak, Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff und in einen neuen Körper, welcher mit Chlorkalium und überschüssigem Salmiak gemengt in der Retorte zurückbleibt.

Der Rückstand ist weifsgrau; durch anhaltendes Waschen wird er von den beigemengten Salzen vollkommen befreit. In diesem Zustande ist er in Wasser, Weingeist und Aether unlöslich; er enthält keinen Schwefel unter seinen Bestandtheilen, aber häufig ist ihm Schwefel mechanisch beigemengt, wenn das zu seiner Darstellung angewendete Schwefelcyankalium zu stark geschmolzen worden war, in welchem Falle sich etwas Schwefelleber bildet. Dieser Schwefel läfst sich aber als gelbes schweres Pulver durch bloſses Schlemmen scheiden.

Digitized by Google

Dieser Körper den ich *Melam* *) nennen will, wird bei starker Hitze zersetzt; es entwickelt sich Ammoniak, ein geringer krystallinischer Sublimat und es bleibt ein gelber Rückstand, der beim Glühen in Cyan und Stickgas zerfällt. Nur so lange erhitzt bis er gelb geworden ist, gibt dieser gelbe Rückstand mit Kali gekocht das nämliche krystallinische Kalisalz, was ich beim Melon erwähnt habe.

Durch dieses Verhalten wird es ersichtlich, dafs das Melam in dem Zustande, in welchem es nach der Zersetzung des Schwefelcyanammoniums zurückbleibt, zur Analyse nicht anwendbar ist, weil stets eine Portion davon, besonders an den Stellen der Retorte, die dem Feuer am nächsten waren, die nämliche Veränderung erlitten hat.

Aus dem Grunde nun, um die Zersetzung des Melams durch die Hitze möglichst zu verhüten, habe ich eine viel gröfsere Menge Salmiak damit gemengt, als der Rechnung nach nöthig gewesen wäre. Den Salmiak, den man seiner zähen Beschaffenheit wegen nicht gut in ein feines Pulver verwandeln kann, erhält man leicht in dieser Beschaffenheit, wenn man eine heifse concentrirte Lösung dieses Salzes in eine Flasche bringt und bis zum Erkalten heftig schüttelt.

Das Melam wird von einer mäfsig concentrirten Kalilauge beim Kochen aufgelöst und nach und nach völlig zersetzt. Wenn aber die Flüssigkeit, noch ehe alles Melam verschwunden ist, filtrirt wird, so schlägt sich daraus ein weifses schweres körniges Pulver nieder, welches diesen Körper in reinem Zustande darstellt; durch fortgesetztes Ko-

*) Ich enthalte mich, Gründe für die Namen anzuführen, denen man in dieser Abhandlung begegnet; sie sind, wenn man will, aus der Luft gegriffen, was den Zweck genau so gut erfüllt, als wären sie von der Farbe oder einer Eigenschaft abgeleitet.

chen würde es ebenfalls verschwunden seyn. Diesen Niederschlag aus der heifsen alkalischen Auflösung habe ich benutzt, um seine Zusammensetzung auszumitteln.

In Hinsicht auf alle Analysen der folgenden Körper, habe ich zu bemerken, dafs die Methode des Herrn Gay-Lussac zur Bestimmung des Stickstoffs vollkommen ausreichend gewesen ist. Durch Anwendung von sehr fein zertheiltem metallischem Kupfer bei sehr langsam vorschreitender Verbrennung, konnte die Bildung des Salpetergases vollkommen vermieden werden. Bei der Verbrennung habe ich ferner das Verfahren der Hrn. Dumas u. Pelletier, um alle Luft aus dem Apparate auszutreiben, sehr zweckmäfsig gefunden. Nachdem nämlich das Kupferoxyd vor dem Gemisch in völliges Glühen gebracht worden war, erhitzte man das Gemisch in dem hintern verschlossenen Ende der Verbrennungsröhre, eine Länge von 1 ½ bis 2 Zoll zuerst bis zum Glühen. Das Gas was sich hierbei entwickelte und das alle atmosphärische Luft des Apparates vor sich hertrieb, wurde nicht aufgefangen. Die Verbrennung wurde alsdann wie gewöhnlich fortgesetzt. Die hinreichend scharfen Controlen, die ich bei diesen Körpern anzuwenden vermochte, liefsen mir keinen Zweifel, dafs alle übrigen weniger einfachen Wege überflüssig waren.

Durch die qualitative Analyse des bei der Verbrennung des Melams mit Kupferoxyd erhaltenen Gasgemisches wurde Stickstoff und Kohlensäure in dem Verhältnifs = 11 : 12 erhalten. Das Atomverhältnifs des Kohlenstoffs zum Stickstoff ist mithin = 6 : 11;

Es wurden ferner erhalten:

I. 0,618 Grm. Substanz 0,680 Kohlensäure u. 0,224 Wasser
II. 0,639 — — 0,706 — — 0,222 —

Dies gibt für 100 Th. folgende Verhältnisse:

Digitized by Google

	I.	II.
Kohlenstoff	30,4249	30,5501
Wasserstoff	4,0275	3,8601
Stickstoff	65,5475	65,5898

Seine theoretische Zusammensetzung darnach berechnet ist:

			in 100 Th.
C_6	= 458,622	—	30,8116
N_{11}	= 973,698	—	65,4160
H_9	= 56,158	—	3,7724
	1488,478		

Seiner Darstellung nach kann das Melam, aufser Stickstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff, keinen andern Bestandtheil enthalten, auch ohne das relative Verhältnifs des Stickstoffs zur Kohlensäure auszumitteln, erhält man die nämliche Zusammensetzung, wenn nach der Bestimmung des Wassers und Kohlenstoffs, der Stickstoff als Complement der verbrannten Menge der Substanz genommen wird.

Eine qualitative Analyse des bei der Destillation von Schwefelcyanammonium zurückbleibenden unreineren Körpers, von dem oberen Theile des Gemisches genommen, gab in Volumtheilen:

$N + CO_2$	—	N
99	—	48
92	—	43,5
101	—	49
N : C = 5,5 : 6		

also genau dasselbe Verhältnifs wie im reinen Melam, so dafs man über die Identität beider nicht zweifelhaft seyn kann.

Die Zusammensetzung $C_6 N_{11} H_9$ erklärt die Bildung des Melams aus dem Schwefelcyanammonium vollkommen; aus 4 Atomen des letzteren $C_8 N_{16} H_{32} S_8$ erhält man folgende Produkte:

1 At. Melam		6 C	+	11 N	+	9 H		
2 » Schwefelkohlenstoff	2 C						+	4 S
5 » Ammoniak				5 N	+	15 H		
4 » Schwefelwasserstoff					+	8 H	+	4 S
	8 C	+	16 N	+	32 H	+	8 S

Man hat in allen Versuchen von Melam und Schwefelkohlenstoff sehr nahe die Quantität erhalten, welche die Formel, der Rechnung nach, anzeigt.

Die Zersetzung des Melams durch Säuren ist sehr sonderbar. Wenn man diesen Körper mit concentrirter Salpetersäure (1,413) kocht, bis völlige Auflösung erfolgt ist, so erhält man nach dem Erkalten eine Menge durchsichtiger Krystalle, welche alle Eigenschaften einer Säure besitzen. Diese Krystalle haben, aus Säuren krystallisirt, dieselbe Form wie die wasserfreie Cyanursäure, und aus Wasser krystallisirt die Krystallform der wasserhaltigen. Die aus Wasser krystallisirte Säure enthält denselben Gehalt an Krystallwasser, und bildet die nämlichen Salze wie die Cyanursäure; diese Salze so wie die Säure selbst haben ferner die nämliche Zusammensetzung, es ist mit einem Wort ganz reine Cyanursäure.

Bei dieser Zersetzung, bei welcher durch keine andere Säure das nämliche Produkt hervorgebracht wird, bemerkt man keine Entwickelung von Salpetergas; man findet aber in der Salpetersäure eine beträchtliche Menge Ammoniak und aus dieser Ammoniakbildung erklärt sich die Entstehung der Cyanursäure vollkommen.

1 Atom Melam $C_6 N_{11} H_9$ gibt 5 Atom Stickstoff ab, welche mit 15 At. Wasserstoff 5 Atom Ammoniak bilden. Zu den 9 Atomen Wasserstoff, welche in der Substanz enthalten sind, treten mithin noch 6 Atome, welche nur das Wasser der Salpetersäure liefern kann, aber der Sauerstoff,

Digitized by Google

der mit diesen 6 Atomen Wasserstoff zu Wasser verbunden war, vereinigt mit den 6 At. Kohlenstoff und 6 At. Stickstoff (= 6 At. Cyan), bildet 3 Atome Cyansäure, die durch weitere Aufnahme von 3 Atomen Wasser 2 At. Cyanursäure (= C_3 N_3 H_3 O_3) bilden.

2 At. Cyanursäure	=	6 C	+	6 N	+	6 H	+	6 O
+ 5 At. Ammoniak				5 N	+	15 H		
		6 C	+	11 N	+	21 H	+	6 O

enthalten die Elemente von

1 At. Melam	=	6 C	+	11 N	+	9 H		
+ 6 At. Wasser	=				+	12 H	+	6 O
		6 C	+	11 N	+	21 H	+	6 O

Mit Kalihydrat *geschmolzen* verhält sich das Melam genau wie gegen Salpetersäure, nur dafs hierbei nicht cyanursaures Kali sondern cyansaures entsteht. Die Masse bläht sich heftig auf, liefert eine grofse Menge Ammoniak und zuletzt bleibt, wenn man genug Melam zugesetzt hat, vollkommen neutrales cyansaures Kali, welches leicht und ohne Schäumen schmilzt, und nach dem Erkalten zu einer durchsichtigen krystallinischen Masse erstarrt.

Das rohe unreine Melam, so wie es die Destillation des Schwefelcyanammoniums liefert, würde ein sehr gutes Mittel abgeben um sich leicht und schnell grofse Mengen cyansaures Kali darzustellen; wir lernen aber noch einige Körper kennen, die sich für diesen Zweck noch besser eignen.

Wenn man Melam, oder was für diesen Zweck das nämliche ist, den rohen Körper mit Salzsäure kocht, so löst er sich vollständig auf, die Auflösung enthält Ammoniak und einen neuen Körper, auf dessen Untersuchung ich zurückkommen werde. Verdünnte Schwefelsäure verhält sich wie Salsäure, allein concentrirte Schwefelsäure erzeugt neben Ammoniak ein anderes Produkt, sehr ähnlich dem vorher-

gehenden, aber in seiner Zusammensetzung und seinem Verhalten von ihm verschieden.

Man wird es wie ich glaube bemerkenswerth finden, dafs hier ein und derselbe Körper mit drei verschiedenen Säuren, ohne davon etwas aufzunehmen, drei verschiedene Produkte liefert; bei organischen Verbindungen bemerkt man dieselbe Erscheinung, ohne dafs sie sich aber bei allen so leicht verfolgen läfst.

Kocht man Melam mit einer mäfsig starken Kalilauge, bis dafs es völlig verschwunden ist und dampft die klare Auflösung ab, so sieht man bei einem gewissen Punkte glänzende Blättchen in der Flüssigkeit entstehen, deren Menge beträchtlich zunimmt, wenn man sie jetzt erkalten läfst.

Die über diesen Krystallen stehende Flüssigkeit enthält davon kaum noch Spuren; sie gibt mit Säuren neutralisirt oder mit Salmiak oder kohlensaurem Ammoniak versetzt, einen dicken weifsen aufgequollenen Niederschlag, einen neuen Körper, identisch, wie wir sehen werden, mit dem der durch Behandlung des Melams mit Salzsäure entsteht.

Dampft man die Lauge weiter ab, ohne sie zu neutralisiren oder mit Salmiak zu versetzen, so bilden sich darin lange feine Nadeln; es ist das nämliche Kalisalz, welches durch Behandlung des Melons oder des bis zum Gelbwerden erhitzten Melams mit Kali gebildet wird. Dieses Kalisalz ist kein Zersetzungsprodukt des Melams, denn es bildet sich nur dann, wenn man den rohen Körper genommen hat; es entsteht von derjenigen Portion desselben, welche durch die Hitze bei seiner Darstellung in die gelbe Substanz verwandelt worden war, neben Ammoniak, was sich während des ganzen Verlaufs der Auflösung entwickelt.

Der eben erwähnte krystallinische Körper, den ich *Melamin* nennen will, ist eine wirkliche Basis, ähnlich den

Digitized by Google

organischen Basen, die erste, deren Bildung und Entstehung sich leicht bis zu ihrem Ursprunge verfolgen läfst.

Melamin.

Zur Darstellung dieser Substanz nimmt man den ausgewaschenen Rückstand der Destillation von 2 Pfund Salmiak mit 1 Pfund Schwefelcyankalium, übergiefst ihn mit einer Auflösung von 2 Unzen geschmolzenem Kalihydrat in 3 bis 4 Pfund Wasser und erhält das Ganze beim Sieden, oder nahe bei dieser Temperatur, bis die Flüssigkeit hell geworden ist. Nach 3 Tagen ist die Auflösung meistens vollendet.

Während dem Kochen verwandelt sich die Farbe des rohen Körpers in eine weifsgelbliche, die Flüssigkeit wird wie Milch und ihre Consistenz vermehrt sich, von Zeit zu Zeit ersetzt man das verdampfte Wasser durch Hinzugiefsen einer Kalilauge von derselben Stärke. Nachdem die Flüssigkeit klar geworden ist, wird sie filtrirt und die Lauge bei gelinder Wärme abgedampft, bis man in derselben glänzende Blättchen bemerkt. Man läfst sie nun langsam erkalten, wäscht die gebildeten Krystalle mit Wasser mehrmals ab und reinigt sie vollständig durch mehrmaliges Krystallisiren.

Das Melamin erhält man auf diese Weise vollkommen rein und in ziemlich grofsen farblosen Krystallen, welche einen sehr starken Glasglanz besitzen.

Die Krystalle sind Rhombenoktaëder, bei welchen die Winkel in 2 Kanten, die man als Endkanten betrachten kann, 75° 6′ und 115° 4′ betragen. Die angegebenen Winkel sind nicht für sehr genau zu halten, da die Beschaffenheit der Flächen keine genaue Messungen erlaubte. Die Krystalle sind spaltbar parallel den geraden Abstumpfungen der schärfern Seitenecken; die Spaltungsflächen sind glänzend, aber unterbrochen, die Krystalle weifs und wenig durchscheinend. An der Luft sind sie unveränderlich

Digitized by Google

und enthalten kein Krystallwasser. In kaltem Wasser ist das Melamin schwer, in kochendem leichter auflöslich; von Aether und Alkohol wird es nicht aufgenommen. In der Wärme verknistern die Krystalle und schmelzen zu einer durchsichtigen Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Bei stärkerer Hitze zieht sich die geschmolzene Substanz an den Wänden der Röhre herauf, ohne zu sublimiren; wenn ein Theil davon auf eine glühende Stelle des Glases herabfliefst, so wird es zersetzt, es entwickelt sich Ammoniak und es bleibt ein citronengelber Rückstand, der beim Glühen, indem er völlig verschwindet, Cyan und Stickgas liefert.

Das Melamin verbindet sich mit allen Säuren und bildet damit wohl charakterisirte Salze, die ohne Ausnahme eine schwach saure Reaction besitzen; es bildet aber basische Doppelsalze, die vollkommen neutral sind. Aus diesem Grunde gehen dem Melamin und den Melaminsalzen die gewöhnlichen Reaktionen der Basen, auf Pflanzenfarben ab. Erhitzt man es mit Salmiakauflösung, so wird Ammoniak ausgetrieben, indem es sich mit der Salzsäure vereinigt, schwefelsaure, salpetersaure, Kupferoxyd-, Zink-, Eisen-, Mangansalze etc. werden von einer wässrigen Auflösung des Melamins zersetzt, indem die Oxyde niedergeschlagen werden; meistens verbindet es sich mit einer Portion der Säure und dem Oxyd zu einem basischen Doppelsalze. Ueber die Klasse, in welche dieser Körper gehört, kann man nach diesem Verhalten nicht ungewifs seyn.

Das Melamin enthält keinen Sauerstoff; mit Kalium zusammengeschmolzen entsteht unter Feuerscheinung und Ammoniakentwickelung ein schmelzbares im Wasser auflösliches Salz, welches alle Eigenschaften der Verbindung zeigt, die durch Melon (C_6 N_8) u. Kalium unter denselben Umständen gebildet wird. Mit Kalihydrat geschmolzen entsteht cyanur-

Digitized by Google

saures Kali und ebenfalls, wenn Melamin im Ueberschufs genommen wird, Melonkalium. In der qualitativen Analyse gab das Melamin ein Gasgemenge, welches Stickstoff und Kohlensäure in folgenden Volumverhältnissen enthielt:

$CO_2 + N$	—	N
127	—	64
83	—	41,5
97	—	49
307		154,5

Dies sind genau gleiche Volumina Stickgas und Kohlensäure. Die Kenntnifs des relativen Atomverhältnisses im Stickstoff und Kohlenstoffgehalte des Melamins gibt, nach Ausmittelung des Wasserstoffs, allein schon vollkommne Gewifsheit über seine Zusammensetzung; ich habe in einem besonderen Versuche noch den Kohlenstoff desselben bestimmt.

I. 1,345 Grm. Melamin lieferten 0,581 Grm. Wasser
II. 0,717 » » » 0,314 » » und 0,738 Kohlensäure.

Darnach enthält dieser Körper

I.		II.	
		28,4606	Kohlenstoff
4,7997	Wasserstoff	4,8657	Wasserstoff
		66,6736	Stickstoff

Mit Zugrundelegung des aus seiner Verbindung mit Säuren ausgemittelten Atomgewichtes ist die theoretische Zusammensetzung des Melamins folgende:

			in 100:
6 C	= 458,622	—	28,7411
12 N	= 1062,216	—	66,5674
12 H	= 74,877	—	4,6915
	1595,715		

Man wird sogleich bemerken, dafs sich diese Formel durch eine ungleich einfachere, nämlich durch $C_2 N_4 H_4$ ausdrücken läfst; letztere Formel bezeichnet genau die Zu-

Digitized by Google

sammensetzung eines Cyanamids ähnlich dem Oxamid; unter andern Umständen liefse sich dieser Formel vielleicht der Vorzug geben, allein gegen ihre Richtigkeit spricht sein Mischungsgewicht, so wie es die Analyse der Salze gibt und die Existenz eines wirklichen, aus Chlorcyan und Ammoniak dargestellten Cyanamids, dessen Eigenschaften mit denen des Melamids keine Aehnlichkeit haben.

Das Melamin wird beim starken Erhitzen mit concentrirter Schwefel- oder Salpetersäure, durch erstere ohne Schwärzung zersetzt; die Säure nimmt Ammoniak auf. Das andere Produkt dieser Zersetzung ist die nämliche Substanz, die durch Einwirkung derselben concentrirten Säuren auf Melam entsteht und die ich früher erwähnt habe.

Verdünnte Säuren haben auf das Melamin keine andere Wirkung als dafs sie sich damit verbinden.

Zu Schwefelsäure besitzt Melamin eine ziemlich starke Verwandschaft; eine sehr geringe Menge freier Schwefelsäure wird in einer Flüssigkeit augenblicklich durch einen häufigen sehr schwerlöslichen krystallinischen Niederschlag angezeigt, der in heifsem Wasser löslich ist und daraus beim Erkalten in feinen kurzen Nadeln krystallisirt.

Salpetersaures Melamin erhält man leicht, wenn man zu einer concentrirten heifsen Lösung von Melamin in Wasser so lange Salpetersäure zusetzt, bis die Flüssigkeit stark sauer reagirt. Nach dem Erkalten erstarrt das Ganze zu einer weichen aus langen feinen seidenglänzenden Nadeln bestehenden Masse; das Salz verändert sich nicht an der Luft. — Dieses Salz liefert verbrannt Kohlensäure und Stickgas im Verhältnifs wie 6 : 7; darnach enthält es 14 At. Stickstoff.

Oxalsaures Melamin ist in kaltem Wasser noch schwerlöslicher als das salpetersaure; ich habe dieses Salz einer Analyse unterworfen, es liefert verbrannt Kohlensäure und Stickgas im Verhältnifs = 8 : 6. Neben dem Volumverhält-

Digitized by Google

nifs dieser beiden Gase, die durch Verbrennung des salpetersauren Melamins erhalten worden sind, gibt diese Bestimmung eine vollkommene Zuverlässigkeit über sein Atomgewicht. In dem oxalsauren Melamin sind zu 6 At. Kohlenstoff der Base 2 Atome durch die Kleesäure hinzugekommen, das ursprüngliche Verhältnifs des Stickstoffs ist hingegen unverändert geblieben; in dem salpetersauren Melamin ist umgekehrt der Stickstoff der Substanz durch 1 Vol. dieses Körpers von der Salpetersäure vergröfsert worden.

0,972 oxalsaures Melamin gaben ferner 0,327 Wasser und 0,985 Kohlensäure.

Dies gibt mit Zugrundelegung der obigen Stickstoffbestimmung in 100:

Kohlenstoff	28,0206
Stickstoff	48,6739
Wasserstoff	3,9379
Sauerstoff	19,5676

woraus sich folgende theoret. Zusammensetzung berechnet:

					in 100:
8	At.	C	= 611,496	—	28,2968
12	»	N	= 1062,216	—	49,1538
14	»	H	= 87,357	—	4,0424
4	»	O	= 400,000	—	18,5070
			2161,069		

oder es besteht aus

1	At.	Melamin	= 6 C	+ 12 N	+ 12 H		=	1595,715
1	»	Kleesäure	= 2 C	+		+ 3 O	=	452,875
1	»	Wasser	=		2 H	+ 1 O	=	112,479
			8 C	+ 12 N	+ 14 H	+ 4 O	=	2161,069

Essigsaures Melamin ist im Wasser leicht löslich, krystallisirt in breiten biegsamen langen quadratischen Blättern, bei 100° verliert es einen Theil seiner Säure.

Phosphorsaures Melamin ist in heifsem Wasser leicht löslich; beim Erkalten einer mäfsig concentrirten Auflösung erstarrt sie zu einer festen weifsen aus concentrisch gruppirten feinen Nadeln bestehenden Masse.

Ameisensaures Melamin ist leichtlöslich, krystallisirbar.

Ich habe erwähnt, dafs die Salze der schweren Metalloxyde durch eine Auflösung von Melamin zersetzt werden, indem das niederfallende Oxyd mit einem Theil der Säure und dem Fällungsmittel eine Doppelverbindung eingeht. Wenn man eine heifse Auflösung von Melamin mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt, so entsteht sogleich ein weifser krystallinischer Niederschlag, der sich beim Erkalten noch vermehrt; er läfst sich umkrystallisiren ohne Veränderung; seine Analyse hat die Zusammensetzung der Melaminsalze vollkommen bestätigt.

Das Salz lieferte bei der Verbrennung ein Gasgemenge, welches in 13 Volumtheilen 6 Vol. Kohlensäure und 7 Vol. Stickstoff enthielt also genau wie im salpetersauren Melamin.

Ferner hinterliefsen 0,8315 Grm. — 0,3065 metall. Silber und 1,035 Grm. gaben 0,458 Kohlensäure u. 0,188 Wasser.

Darnach enthält dieses basische Doppelsalz in 100 Th.:

Kohlenstoff	12,2357
Stickstoff	33,0639
Wasserstoff	2,0182
Sauerstoff	13,0940
Silberoxyd	38,5882

Seine theoretische Zusammensetzung darnach berechnet ist:

					in 100:
6	At.	C	= 458,622	—	12,3143
14	»	N	= 1239,252	—	33,2747
12	»	H	= 74,877	—	2,0104
5	»	O	= 500,000	—	13,4253
1	»	AgO	= 1451,607	—	38,9753
1	Atom		= 3724,358	=	

Digitized by Google

	=			
1 At. Melamin	= 6C + 12N + 12H			= 1595,715
1 „ Salpeters.	=	2N	+ 5O	= 677,036
1 » Silberoxyd	=		AgO	= 1451,607

6C + 14N + 12H + 5O + AgO = 3724,358

So wie aus der Analyse des oxalsauren Melamins hervorgeht, enthalten die Salze dieser Base, welche durch Sauerstoffsäuren gebildet werden, wie die Ammoniaksalze, eine gewisse Menge Wasser; in den basischen Doppelsalzen fehlt aber dieses Wasser und wir sehen es hier durch eine entsprechende Menge eines schweren Metalloxydes vertreten.

Das Verhalten des Melamins bei seiner Zersetzung durch concentrirte Säuren, an die es Ammoniak abgibt, macht wohl die Frage, ob es nicht eine Ammoniakverbindung seyn könne, sehr natürlich; allein es kann aus Ammoniak und dem Körper, der neben Ammoniak hierbei entsteht, nicht wieder zusammengesetzt werden; es bildet sich ferner in einer sehr alkalischen Flüssigkeit, löst sich in einer Kalilauge noch leichter auf wie im Wasser und krystallisirt daraus ohne die geringste Veränderung. Ammoniak, so wie wir diesen Körper kennen, ist mithin nicht darin enthalten.

Ammelin.

Das andere Produkt, welches zugleich mit dem Melamin bei der Auflösung des Melams in kaustischem Alkali erzeugt wird, bleibt in dem Kali aufgelöst; man erhält es daraus leicht durch Sättigen mit einer Säure, wozu man am besten Essigsäure nimmt, weil es von Mineralsäuren im Ueberschuſs wieder aufgelöst wird; Kohlensäure, kohlensaures Ammoniak, Salmiaklösung fällen es ebenfalls aus der alkal. Auflösung.

Man erhält einen sehr voluminösen weiſsen, nicht krystallinischen Niederschlag, den man auswäscht und in ver-

dünnte Salpetersäure trägt; sie löst ihn leicht und in Menge auf; die Auflösung gibt, etwas durch Abdampfen concentrirt, nach dem Erkalten grofse lange, farblose oder schwach gelbliche quadratische Säulen, aus denen man den Körper rein gewinnt, wenn man diese Krystalle in Wasser, dem einige Tropfen Salpetersäure zugesetzt worden, wieder auflöst und mit Aetzammoniak oder kohlensauren Alkalien fällt. Es wird ferner erhalten, wenn man das rohe Melam mit Salzsäure kocht und die Auflösung mit Ammoniak niederschlägt.

Dieser neue Körper, den ich Ammelin nennen will, ist ausgewaschen und trocken blendend weifs, krystallinisch, wenn er mit Ammoniak gefällt wurde, im Wasser, Weingeist und Aether nicht löslich, in fixen ätzenden Alkalien und den meisten Säuren mit Leichtigkeit auflöslich; beim Erhitzen entwickelt er ein krystallinisches Sublimat, Ammoniak; er wird citronengelb und gibt bei weiterem Erhitzen, so wie alle Körper, die ich zeither beschrieben habe, Cyangas und Stickgas, indem er ohne Rückstand verschwindet.

Gegen Säuren spielt dieser Körper die Rolle einer Base, allein seine basischen Eigenschaften sind ungleich weniger scharf ausgedrückt wie beim Melamin; er bildet mit den meisten Säuren krystallisirbare Salze, allein diese werden beim Uebergiefsen mit reinem Wasser theilweise zersetzt, indem eine saure Verbindung sich auflöst und Ammelin in Gestalt eines weifsen Pulvers zurückbleibt; Ammoniaksalze werden davon beim Kochen nicht zersetzt, aber es bildet mit sehr vielen andern Salzen, basische Doppelsalze, ähnlich den Melamindoppelsalzen.

Beim Verbrennen des Ammelins mit Kupferoxyd erhält man ein Gasgemenge, welches in 11 Volumtheilen 6 Vol. Kohlensäure und 5 Vol. Stickgas enthält.

Zu den folgenden Analysen ist eine Portion Ammelin genommen worden, welche aus der salpetersauren Auflösung

Digitized by Google

durch Ammoniak, eine andere, welche durch kohlensaures Natron gefällt worden war. Das durch Ammoniak gefällte Ammelin besitzt einen Seidenglanz, der dem andern abgeht; die Analyse zeigt aber, dafs diese Verschiedenheit in der Zusammensetzung nicht gesucht werden kann.

I. 0,761 Grm. Ammelin lief. 0,788 Kohlens. u. 0,272 Wasser
II. 1,223 — — — 1,259 — — 0,437 —
III. 0,604 — — — 0,618 — — 0,216 —

in 100 Theilen:

I.	II.	III.	
28,6317	28,4647	28,2916	Kohlenstoff
55,2617	54,9393	54,6052	Stickstoff
3,9713	3,9701	3,9735	Wasserstoff
12,1351	12,6259	13,1297	Sauerstoff

aus welchen Zahlen folgende Formel hervorgeht:

			in 100:
6 At.	C	= 458,622	28,5532
10 »	N	= 885,180	55,1102
10 »	H	= 62,398	3,8848
2 »	O	= 200,000	12,4517
		1606,200	

Das Ammelin der dritten Analyse war aus rohem Melam durch Auflösen in Salzsäure und Fällung mit Ammoniak dargestellt. Das salpetersaure Ammelin wird, wie ich erwähnt habe, durch Wasser theilweise zerlegt; die Auflösung ist sauer und gibt beim Abdampfen das nämliche Salz wie vorher, welches beim Uebergiefsen mit Wasser auf dieselbe Art in Ammelin und in saures Salz zerlegt wird. Bei jedesmaligem Umkrystallisiren mufs man deshalb der Auflösung einige Tropfen Salpetersäure zusetzen. Man kann Ammelin oder salpetersaures Ammelin in concentrirter Salpetersäure auflösen, kochen und abdampfen, ohne dafs der Körper davon verändert wird. Trocken erhitzt zerlegt sich aber das salpe-

Digitized by Google

tersaure Salz leicht: man erhält Salpetersäure, salpetersaures Ammoniak oder seine Zersetzungsprodukte Stickoxydul und Wasser, und es bleibt ein weifser Körper zurück, der sich in Säuren wohl leicht auflöst, aber damit keine Salze mehr bildet.

Das salpetersaure Ammelin gibt verbrannt Stickgas und Kohlensäure im Verhältnifs wie 1 : 1;

I. 0,3645 Grm. salpeters. Ammelin gaben 0,107 Wasser und 0,252 Kohlens.

II. 1,770 — — — — 0,501 Wasser und 0,738 Kohlens.

Dies gibt in 100 Theilen

I.	II.	
19,11639	18,9181	Kohlenstoff
44,2755	43,8163	Stickstoff
3;2616	3,1449	Wasserstoff
33,3466	34,1207	Sauerstoff

woraus folgende theoretische Zusammensetzung hervorgeht:

		in 100:
6 At. C =	458,622	19,1435
12 » N =	1062,216	44,3384
12 » H =	74,877	3,1672
8 » O =	800,000	33,3509
	2395,715	

oder

1 At. Ammelin	=	6C	+ 10N	+ 10H	+ 2O	=	1606,200
1 » Salpetersäure	=		2N		+ 5O	=	677,036
1 » Wasser	=			2H	+ 1O	=	112,479
		6C	+ 12N	+ 12H	+ 8O	=	2395,715

Das salpetersaure Ammelin gibt mit salpetersaurem Silberoxyd einen Niederschlag von derselben Beschaffenheit wi das Melamin; er ist weifs, krystallinisch, verliert beim Trocknen kein Wasser, gibt verbrannt Stickgas und Kohlensäure

Digitized by Google

in dem nämlichen Raumverhältnisse wie das einfache salpetersaure Salz.

0,746 Grm. hinterliefsen 0,259 metallisches Silber
1,211 — — 0,431 — —

0,799 Grm. lieferten 0,127 Wasser und 0,367 Kohlensäure

Das basische Doppelsalz enthält demnach:

12,7016 Kohlenstoff
29,4159 Stickstoff
1,7660 Wasserstoff
17,9865 Sauerstoff
38,1300 Silberoxyd

seine theoretische Zusammensetzung ist darnach berechnet folgende:

				in 100:
6 At.	C	=	458,622	12,2796
12 »	N	=	1062,216	28,4410
10 »	H	=	62,398	1,6707
7 »	O	=	700,000	18,7426
1 »	AgO	=	1451,607	38,8670
			3734,843	

oder

1 At. Ammelin	$6C + 10N + 10H + 2O$	= 1606,200
1 » Salpetersäure	$2N + 5O$	= 677,036
1 » Silberoxyd	$+ AgO$	= 1451,607
	$6C + 14N + 10H + 7O + AgO$	= 3734,843

Nach der Kenntnifs von der Zusammensetzung des Melamins und Ammelins ist es leicht, die Zerlegung des Melams und die Bildung dieser beiden Produkte zu erklären.

Aus 2 At. Melam entstehen unter Zutritt von 2 At. Wasser 1 At. Melamin und 1 At. Ammelin

1 At. Melamin = $6C + 12N + 12H$
1 » Ammelin = $6C + 10N + 10H + 2O$
$12C + 22N + 22H + 2O$ =

$$= \begin{cases} 2 \text{ At. Melam} = 12\,C + 22\,N + 18\,H \\ 2 \text{ „ Wasser} = \qquad\qquad 4\,H + 2\,O \end{cases}$$

$$12\,C + 22\,N + 22\,H + 2\,O$$

Beim Kochen mit Salzsäure entsteht Ammelin aus Melam, indem 2 Atome Wasser hinzutreten, während 1 Atom Ammoniak von der Säure aufgenommen wird.

1 At. Melam	= 6 C + 11 N +	9 H + 2 O
2 » Wasser	=	4 H + 2 O
	6 C + 11 N +	13 H + 2 O
davon geht ab 1 At. Ammoniak	1 N +	3 H
und es bleibt 1 At. Ammelin	6 C + 10 N +	10 H + 2 O

Wenn man trocknes Ammelin mit Kalihydrat zusammenschmilzt, so entsteht ein heftiges Aufblähen unter Entwickelunn von Ammoniak und Wasserdampf; nach Beendigung dieser Reaction hat man ein klares leichtflüssiges Salz, welches nach dem Erkalten zu einer weifsen durchscheinenden krystallinischen Masse gesteht. Dieses Salz ist reines cyansaures Kali, ohne die geringste Einmengung irgend eines andern Körpers; es ist ganz neutral, wenn man einen kleinen Ueberschufs von Ammelin dem schmelzenden Kali zugesetzt hatte. Es löst sich mit Leichtigkeit in Wasser auf; diese Auflösung wird durch Zusatz von Säuren auf die bekannte Art zersetzt; beim Abdampfen entwickelt sie Ammoniak und hinterläfst kohlensaures Kali. Zu allem Ueberfluſs habe ich das Kalisalz in Weingeist umkrystallisirt, die erhaltenen Krystalle mit salpetersaurem Silberoxyd zersetzt und in dem erhaltenen weifsen Niederschlage das Silber bestimmt.

0,822 Grm. dieses trockenen Silbersalzes hinterliefsen 0,592 Silber: darnach ist seine Zusammensetzung identisch mit dem cyansauren Silberoxyd.

Digitized by Google

Die Bildung der Cyansäure aus dem Ammelin beim Schmelzen mit Kali erklärt sich leicht. Beim Zutritt von 1 Atom Wasser entstehen aus 1 Atom Ammelin 3 Atome Cyansäure und 4 At. Ammoniak

1 At. Ammelin	=	6 C	+	10 N	+	10 H	+	2 O
1 „ Wasser	=				+	2 H	+	1 O
		6 C	+	10 N	+	12 H	+	3 O
dav. gehen ab 4 At. Ammoniak	=			4 N	+	12 H		
bleiben mithin 3 At. Cyansäure	=	6 C	+	6 N	+			3 O

Ammelid.

Wenn man Ammelin oder Melam in concentr. Schwefelsäure auflöst und die Auflösung mit Weingeist vermischt, so wird daraus ein dicker weifser Niederschlag erhalten, welcher durch Waschen mit Wasser vollständig von aller Säure befreit werden kann. In der Schwefelsäure findet man Ammoniak. Man erhält denselben Körper, wenn man salpetersaures Ammelin bis zu dem Puncte erhitzt, wo die weiche breiartige Masse wieder fest wird.

Er wird ferner gebildet, wenn man Melamin in concentrirte Salpetersäure bringt und damit bis zur Auflösung kocht.

Kocht man den rohen Körper (unreines Melam) mit verdünnter Schwefelsäure, so löst er sich gröfstentheils auf, die Auflösung liefert gelinde abgedampft krystallisirtes schwefelsaures Ammelin, welches bei weiterem Abdampfen und Kochen wieder unter Bildung des neuen Körpers zersetzt wird.

Aus einer von den oben erwähnten Auflösungen kann man diese Verbindung mit kohlensauren Alkalien oder mit Weingeist niederschlagen; in seinen physischen Eigenschaften läfst er sich von dem vorhergehenden nicht unterscheiden; er ist weifs, pulverförmig etc., aber er besitzt keine basischen Eigenschaften mehr; er löst sich zwar leicht in

Digitized by Google

Säuren auf und man erhält, hauptsächlich aus der salpetersauren Auflösung, bei dem Abkühlen Krystalle, allein diesen wird durch Weingeist und Wasser die Säure vollständig entzogen. Seine Zusammensetzung ist ferner von der des Ammelins verschieden.

Mit Kupferoxyd verbrannt liefert er Kohlensäure und Stickgas im Volumverhältnifs = 6 : 4,5, im Atomverhältnifs mithin = 6 : 9; es wurde ferner erhalten:

I. aus 0,8496 Grm. Ammelid, dargestellt vermittelst Melamin und Salpetersäure 0,848 Grm. Kohlensäure und 0,274 Wasser;

II. 0,584 Ammelid, erhalten aus Melam mit Schwefelsäure, lieferten 0,580 Kohlensäure und 0,190 Wasser;

III. 0,4915 Ammelid, durch Zersetzung von salpetersaurem Ammelin erhalten, gaben 0,490 Kohlensäure und 0,161 Wasser.

Diese Analysen geben in 100 Theilen:

I.	II.	III.	
27,5985	27,4613	27,5661	Kohlenstoff
47,9431	47,7024	47,8845	Stickstoff
3,5833	3,6149	3,6396	Wasserstoff
20,8761	21,2214	20,9098	Sauerstoff

Darnach berechnet ist seine theoretische Zusammensetzung folgende:

			in 100:
6 At.	C	= 458,622	28,4444
9 »	N	= 706,662	49,4102
9 »	H	= 57,058	8,5388
3 »	O	= 300,000	18,6066
		1612,342	

Die Bildung des Ammelids aus Ammelin durch Schwefelsäure geschieht darnach, indem die Säure unter Mitwirkung von 1 Atom Wasser 1 Atom Ammoniak erzeugt, mit dem sie sich verbindet.

Digitized by Google

1 At. Ammelin	=	6 C + 10 N + 10 H + 2 O
1 » Wasser	=	2 H + 1 O
		6 C + 10 N + 12 H + 3 O
davon ab 1 Atom Ammoniak	=	1 N + 3 H
bleibt 1 Atom Ammelid	=	6 C + 9 N + 9 H + 3 O

Die Bildung des Ammelids aus Melam und Melamin geschieht auf eine ähnliche Art; man wird sie sich leicht erklären können.

Die obige Formel, wenn sie vereinfacht wird, läfst sich mit einigen bekannten Verbindungen in Beziehungen bringen; durch C_2 N_3 H_3 O ausgedrückt repräsentirt sie ein wasserleeres saures cyansaures Ammoniak, nämlich Harnstoff, der seinen ganzen Wassergehalt und die Hälfte seines Ammoniaks verloren. Diese Vorstellungsweise besteht freilich nur in der Formel; wenn übrigens dieser Körper mit Kalihydrat geschmolzen wird, so erhält man cyansaures Kali und Ammoniak, ohne dafs das Wasser des Kalihydrats zur Bildung der Cyansäure, so wie bei dem Ammelin mitwirkt.

Man bemerkt in den verschiedenen Verwandlungen des Melamins, dafs seine basischen Eigenschaften abnehmen, im Verhältnifs wie es sich mit Sauerstoff verbindet; wir sehen in den vegetabilischen Basen etwas Aehnliches: Narcotin, Solanin und andere, deren basische Eigenschaften sehr wenig hervorstechend ausgedrückt sind, zeichnen sich, verglichen mit den andern stärkeren Basen, durch einen grofsen Sauerstoffgehalt aus.

Cyanylsäure.

Wenn man den gelben pulverigen Körper, welcher nach der Zersetzung von Schwefelcyankalium mit Chlor auf trockenem Wege mit Chlorkalium gemengt zurückbleibt, mit Wasser auswäscht und alsdann mit Salpeter-

säure kocht, so löst er sich nach und nach auf, und aus der klaren Auflösung erhält man nach dem Erkalten lange, farblose, durchsichtige Krystalle, welche diese Säure in reinem Zustande darstellen. Es sind geschobene 4seitige Prismen von 95° 36′, die an den Enden mit einer Zuschärfung von 83° 24′ begrenzt sind, so dafs also eine Zuschärfungsfläche mit einer Seitenfläche einen Winkel von 123° 35′ bildet. Die Krystalle sind parallel der geraden Abstumpfungsfläche der stumpfen Seitenkante sehr vollkommen spaltbar, die Spaltungsflächen sind vollkommen glatt und glänzend, die Krystallflächen dagegen wohl glatt, geben aber durch Spiegelung keine scharf begränzten Bilder, so dafs die angegebenen Winkel auch nur als Annäherungen an die wahren Werthe betrachtet werden können. Da nun der Zuschärfungswinkel des Endes nach den angegebenen Messungen von dem scharfen Seitenkantenwinkel (84° 24′) nur um 1° abweicht, die gemessenen Winkel selbst aber nicht für sehr genau gehalten werden können, so könnte es wohl seyn, dafs der Unterschied in den Winkeln nur durch Messungsfehler entstanden, beide Winkel also gleich, und die Krystalle Quadratoktaëder wären, zumal da auch die Krystalle zuweilen so erscheinen, wenn die Zuschärfungsflächen des obern und untern Endes so weit zusammenrücken, dafs sie sich berühren. — Welche Ansicht die richtige ist werden Messungen, die an bessern Krystallen angestellt sind, lehren.

Um die Zersetzung des Schwefelcyankaliums zu beschleunigen, habe ich es vortheilhaft gefunden, das doppelte Gewicht feingeriebenes Kochsalz damit zu mengen, wodurch dem Chlor eine gröfsere Oberfläche dargeboten wird. Man mufs vermeiden, das Schwefelcyankalium zum Schmelzen zu bringen, weil in diesem Falle die Zersetzung unvollständig und die Reaction sehr stürmisch ist. Es ist gut die Retorte

Digitized by Google

mit dem Gemische anfänglich in ein Bad von Chlorcalcium zu setzen, und erst gegen Ende starkes Feuer zu geben.

Im Anfang der Operation destillirt Chlorschwefel ab, zuletzt, wenn die Hitze bis zum Glühen des Bodens der Retorte getrieben wird, setzen sich im Halse lange Nadeln von Chlorcyan an.

Der gelbe Rückstand wird ausgewaschen und, feucht oder trocken, mit verdünnter oder concentrirter Salpetersäure übergossen. Anfangs entwickelt sich hierbei salpetrige Säure, die ohne Zweifel durch Oxydation von Schwefel gebildet wird, der dem gelben Körper anhängt. Bei fortgesetztem Kochen bemerkt man stets ein Aufbrausen; hat man concentrirte Salpetersäure genommen, so löst sich nach und nach alles auf, indem der Körper immer heller gelb und zuletzt weifs wird; bei verdünnter Salpetersäure verwandelt er sich in weifse perlmutterglänzende Schuppen; diese lösen sich ebenfalls vollständig auf, wenn man mehr Wasser hinzugiefst.

Die Krystalle, die man nach dem Erkalten der sauren Auflösung gewonnen hat, werden mit Wasser so lange ausgewaschen, bis alle Säure entfernt ist; man löst sie alsdann in reinem Wasser auf und läfst dies langsam erkalten.

Man erhält nun die neue Säure in breiten Blättern, welche einen starken Metall oder Perlmutterglanz besitzen; sie ist in kaltem Wasser auflöslicher als die Cyanursäure, so dafs man durch Abdampfen der Mutterlauge eine neue Quantität gewinnt; sie enthält Krystallwasser, was sie an warmer Luft leicht und vollständig verliert.

Trocken erhitzt liefert sie dieselben Produkte welche man von der Destillation der Cyanursäure kennt, nämlich Cyansäurehydrat, dafs sich sogleich in den bekannten weifsen Körper, in die sogenannte unlösliche Cyanursäure verwandelt.

Digitized by Google

Die Analyse hat ferner bewiesen, dafs sie mit Cyanursäure einerlei procentische Zusammensetzung hat; die krystallisirte Cyanylsäure verliert beim Trocknen 21 p. C. Krystallwasser, genau dieselbe Menge, welche die wasserhaltige Cyanursäure enthält. Sie liefert mit Kupferoxyd verbrannt ein Gasgemenge, worin in 3 Volum 2 Vol. Kohlensäure und 1 Vol. Stickstoff enthalten ist.

Zur Bestimmung des Mischungsgewichts der Säure wurde eine Portion mit Ammoniak neutralisirt und mit salpetersaurem Silberoxyd niedergeschlagen. Der weifse aufgequollene Niederschlag war vollkommen trocken, pulverig, nicht krystallinisch;

0,933 dieses cyanyls. Silberoxyds gaben 0,545 Chlorsilber

0,582 — — — hinterliefsen nach dem Glühen 0,264 glänzend weifses metallisches Silber.

Nach der ersten Analyse ist das Atomgewicht der Säure 1620,07, nach der andern 1626,0.

Das Atomgewicht der Cyanursäure ist 813,585; man wird bemerken, dafs das Mischungsgewicht der neuen Säure genau das Doppelte ist.

I. 0,370 Grm. getrocknete Säure gaben ferner 0,381 Kohlensäure und 0,085 Wasser;

II. 0,7995 cyanylsaures Silberoxyd lieferten 0,093 Wasser und 0,447 Kohlensäure.

Die Säure besteht mithin in 100 Th.:

I.	II.	
28,479	29,03	Kohlenstoff
2,543	2,44	Wasserstoff
32,732	32,86	Stickstoff
36,246	35,67	Sauerstoff

Digitized by Google

Mit Zugrundelegung des aus dem Silbersalz ausgemittelten Atomgewichtes berechnet sich darnach folgende theoretische Zusammensetzung:

		in 100:
6 At. C	= 458,622	28,1854
6 » H	= 37,438	2,3008
6 » N	= 531,108	32,6401
6 » O	= 600,000	36,8746
1 Atom Cyanylsäure	= 1627,1688	

Der gelbe Körper, woraus die Cyanylsäure besteht, ist eine Verbindung von 6 C + 8 N. Bei Behandlung mit Salpetersäure entsteht daraus Cyanylsäure, und man findet in der Salpetersäure eine gewisse Menge Ammoniak; letzteres ist gebildet worden aus einem Theile Stickstoff der Substanz und aus Wasserstoff aus dem Wasser der Salpetersäure. In einem Atom des gelben Körpers = 6 C + 8 N und 6 Atomen Wasser = 6 O + 12 H haben wir aber genau die Elemente von neutralem wasserfreiem cyanylsaurem Ammoniak =

1 At. Cyanylsäure	6 C +	6 N +	6 H +	6 O
2 » Ammoniak		2 N +	6 H	
	6 C +	8 N +	12 H +	6 O

Wenn sich auch ein Theil des gelben Körpers mit Salpetersäure gänzlich zersetzt, was wahrscheinlich ist, denn man erhält weniger Säure als man sonst erhalten müfste, so kann man kaum daran zweifeln, dafs bei derjenigen Portion welche Cyanylsäure liefert, die Zersetzung nach der angegebenen Formel vor sich geht, obgleich man hiernach nicht einsieht, warum nur Salpetersäure und keine andere zu ihrer Bildung Veranlassung gibt.

Die vollkommene Gleichheit in den Eigenschaften der Cyanylsäure und Cyanursäure gibt der Vermuthung Raum, dafs sie beide vielleicht nur der Einmengung einer fremden

Digitized by Google

Substanz ihr so sehr verschiedenes Ansehen verdanken. Dagegen läfst sich nicht viel sagen; man hat diese Meinung einst bei allen isomeren Verbindungen gehabt. Ich glaube übrigens, dafs die Analyse eine bemerkbare Einmengung nicht verborgen gehalten hätte, denn die geringen Abweichungen, die man von der theoretischen Zusammensetzung bemerkt, sind die gewöhnlichen Beobachtungsfehler.

Die eine Säure, die Cyanylsäure, wird übrigens sehr häufig in die andere verwandelt; löst man sie in concentrirter Schwefelsäure auf, setzt Wasser zu und krystallisirt die niederfallende Säure in Wasser um, so hat sie ihr perlmutterglänzendes Ansehen und ihre erste Form gänzlich verloren; sie ist in Cyanursäure verwandelt. Meistens erhält man bei der Darstellung beide Säuren zugleich, aber sie lassen sich ihrer ungleichen Löslichkeit wegen leicht von einander trennen. Zuerst krystallisirt Cyanursäure; gieſst man nun die Flüssigkeit von den Krystallen ab, sobald perlmutterglänzende Blättchen erscheinen, so erstarrt diese nach dem völligen Erkalten beinahe gänzlich zu einer grofsblättrigen sehr glänzenden Masse, die sich ohne Veränderung wieder auflösen und umkrystallisiren läfst.

Ammoniak kann die Cyanylsäure nicht enthalten, Kalk zeigt es wenigstens nicht an; auch habe ich vergebens versucht, durch Verbindungen von Cyanursäure mit Ammoniak in den verschiedensten Verhältnissen eine Substanz, ähnlich der Cyanylsäure, hervorzubringen. Alle cyanyl- und cyanursaure Salze werden übrigens zerlegt, wenn sie aus sauren Flüssigkeiten krystallisiren, die Base bleibt mit der Säure verbunden zurück und die Krystalle, die man erhält, sind reine Cyanursäure oder Cyanylsäure, wenigstens verhalten sich auf diese Weise die Salze, welche diese Säuren mit den Alkalien und alkalischen Erden bilden. Da nun die Cyanylsäure bei ihrer Darstellung aus einer sehr sauren Flüssigkeit,

Digitized by Google

meistens aus concentrirter Salpetersäure krystallisirt, so kann sie keine beigemengte Base enthalten. Auf das Atomgewicht der Cyanylsäure läfst sich kein entscheidendes Gewicht legen, denn bei der Fällung von salpetersaurem Silberoxyd vermittelst cyanylsauren Kalis, habe ich einen Niederschlag von derselben Zusammensetzung wie das cyanursaure Silberoxyd erhalten, so dafs es scheint, als ob auch Alkalien die Verwandlung der Cyanylsäure in Cyanursäure bewirken könnten.

Ich mufs es andern Chemikern überlassen, über diese Frage zu entscheiden; jedenfalls ist die Bildung der Cyanursäure unter den gegebenen Umständen merkwürdig genug. Aufserdem dafs dieser Weg die Cyanursäure bequemer und leichter liefert wie der Harnstoff, scheint er, wie ich glaube, zu beweisen, dafs die Entstehung einer und derselben Substanz nicht immer an die Existenz eines eigenthümlichen Radikals gebunden ist, sondern dafs es dazu nur besonderer Umstände bedarf, die ihrer Bildung nicht hinderlich sind.

Chlorcyan.

Bei der Zerlegung von Schwefelcyankalium durch Chlorgas auf trocknem Wege, geht neben Chlorschwefel Chlorcyan über, welches sich gegen Ende des Versuchs, wenn das Feuer verstärkt wird, in dem Halse der Retorte in langen durchsichtigen Nadeln anlegt; in dem Chlorschwefel findet sich eine zweite Portion von diesem Körper aufgelöst; im Ganzen erhält man etwa 4 — 5 p. C. des angewendeten Schwefelcyankaliums.

Man weifs, dafs die Bildung der Cyanursäure aus dem Chlorcyan, nach den Thatsachen die man darüber kennt, ganz räthselhaft ist. Die Zusammensetzung desselben ist der einzige Schatten, der die Cyanursäure von ihrem Ursprunge an umgeben hat; eine zahlreiche Menge von Versuchen ist dadurch veranlafst worden, ohne dafs er bis jetzt ganz be-

seitigt worden wäre. Mit um so gröfserer Begierde habe ich die Gelegenheit, die mir durch eine ziemliche Portion Chlorcyan dargeboten war, benutzt, um einige analytische Versuche damit anzustellen.

Der Zusammenhang ist, wie man sehen wird, sehr einfach und auch dieses Beispiel zeigt, dafs die anscheinenden Verwickelungen in der Natur lediglich in den Unvollkommenheiten unserer Beobachtungen liegen.

So wie man das Chlorcyan nach dem beschriebenen Verfahren erhält, ist es mit etwas Chlorschwefel umgeben, den man leicht und vollkommen entfernt, wenn man es in einem Gefäfse nochmals sublimirt, durch welches fortwährend trokkenes Chlorgas geleitet wird.

Man bekommt es auf diese Weise in sehr weifsen glänzenden Blättern und Nadeln, die einen ganz entschiedenen Geruch nach Exkrementen von Mäusen besitzen. Seinen Schmelz- und Siedpunkt habe ich nicht bestimmt; beide schienen mir aber von dem was der Entdecker dieses Körpers darüber bekannt gemacht hat, durchaus nicht abzuweichen.

Zur Bestimmung des Chlorgehaltes wurde das Chlorcyan in Weingeist aufgelöst, mit Ammoniak vermischt, die Flüssigkeit nach Zusatz einer grofsen Quantität Wasser so lange gekocht, bis aller Weingeist verflüchtigt war, mit einem Ueberschufs von Salpetersäure versetzt und mit salpetersaurem Silber niedergeschlagen.

Mit wässerigem Ammoniak, ohne Anwendung von Weingeist, läfst sich diese Bestimmung nicht bewerkstelligen, denn das Chlorcyan zerlegt sich mit Ammoniak auf eine andere Weise; es entsteht eine weifse in Wasser sehr schwer lösliche neue Verbindung, welche Chlor enthält, das sich durch Ammoniak nicht entziehen läfst.

Digitized by Google

I. 0,837 Grm. Chlorcyan lieferten 1,930 Chlorsilber
II. 0,644 — — — 1,487 —

Darnach besteht das Chlorcyan in 100 aus

I.	II.	
56,8817	56,9409	Chlor
43,1183	43,0591	Cyan

Dies ist genau die Zusammensetzung einer aus gleichen Atomen Chlor und Cyan bestehenden Verbindung

		in 100:
3 At. Chlor	= 663,975	57,03
3 » Cyan	= 494,865	42,97
	1158,340	

Der Unterschied dieser Analyse mit den früheren Resultaten ist so ungewöhnlich grofs, dafs ich diese Chlorbestimmung nur mit Mifstrauen betrachten konnte.

Bei der Zersetzung von im Weingeist gelösten Chlorcyan mit Ammoniak entsteht cyanursaures Ammoniak und Salmiak; beide fällen das salpetersaure Silberoxyd, aber das cyanursaure Silberoxyd ist in Salpetersäure leicht löslich und kann durch einen Ueberschufs dieser Säure von dem Chlorsilber vollkommen getrennt werden.

Ich habe die vom Chlorsilber abfiltrirte saure Flüssigkeit mit Ammoniak vorsichtig neutralisirt, das niedergefallene cyanursaure Silberoxyd ausgewaschen und in Chlorsilber verwandelt: 0,837 Grm. Chlorcyan lieferten 0,856 Chlorsilber; das Chlor derselben Quantität Chlorcyan würde 1,930 Chlorsilber geliefert haben. Daraus geht denn hervor, dafs etwa 1/9 Chlorsilber aus dem cyanursaurem Silberoxyd weniger erhalten worden ist, als die Rechnung gibt. Wahrscheinlich ist hier beim Neutralirisen mit Ammoniak eine Portion saures cyanursaures Silber niedergefallen, wodurch denn die Menge des Chlorsilbers vermindert werden mufste.

Die Verbrennung mit Kupferoxyd gibt schon bei Kohlenstoff-Verbindungen, wenn sie zugleich Chlor enthalten kein genaues Resultat mehr, noch viel weniger aber bei solchen, die neben Chlor noch Stickstoff unter ihre Bestandtheile zählen, die Menge Salpetergas, die sich stets bei diesen Verbrennungen erzeugt, ist ungewöhnlich grofs und die Analysen dieser Art verlieren in demselben Grade an Schärfe und Bestimmtheit. Die ersten Analysen des Chlorcyans nach dieser Methode von dem Entdecker desselben angestellt, wenn sie gleich ⅕ mehr Kohlenstoff und Stickstoff ergaben als der supponirten Zusammensetzung aus 2 At. Chlor und 1 At. Cyan entsprochen haben würde, zeigen schon, wie wenig man sich auf diese Bestimmungen verlassen kann.

Die direkte Bestimmung der Cyanursäure hat mir aber durchaus keine Schwierigkeiten dargeboten. In der That bedarf es zur Zerlegung des Chlorcyans mit Wasser keineswegs der Siedhitze; schon wenn es mit Wasser übergossen bei 50 — 60° eine Zeit lang erwärmt wird, sieht man es nach und nach völlig verschwinden, ohne dafs sich bei seiner Auflösung ein Gas entwickelt; nach dem Erkalten der Auflösung krystallisirt die Cyanursäure in regelmäfsigen wasserhaltigen Krystallen beinahe vollständig heraus.

Ich habe diesen Versuch mit einer gewogenen Quantität Chlorcyan in einem verschlossenen Gefäfse angestellt. Sobald alles Chlorcyan verschwunden war, wurde die Flüssigkeit bis zur Trockne abgeraucht und die glänzend weifsen Krystalle von Cyanursäure so lange stark erhitzt, bis sie nichts mehr am Gewicht verloren.

0,952 Grm. Chlorcyan lieferten auf diese Weise zersetzt 0,673 Grm. wasserfreie Cyanursäure.

100 Theile Chlorcyan gaben mithin 70,69 Cyanursäure. Diese Quantität Cyanursäure enthält aber 42,997 Cyan; es

Digitized by Google

sind mithin durch den Versuch im Ganzen in 100 Theilen erhalten worden:

Chlor	56,01
Cyan	42,99
	99,00

Wenn das Chlorcyan aus gleichen Atomgewichten Chlor und Cyan oder aus $Cy_3\ Cl_3$ besteht, so werden 1158,840 Chlorcyan 813,585 Cyanursäure oder 100 Chlorcyan 70,24 Cyanursäure liefern müssen; es sind 70,69 Cyanursäure erhalten worden, so dafs ich nach dieser Uebereinstimmung kaum glaube, dafs man für seine Zusammensetzung eine weitere Bestätigung bedarf.

Man kennt noch eine andere, bei gewöhnlicher Temperatur gasförmige Verbindung von Chlor und Cyan, welche dem Atomverhältnifs nach dieselbe Zusammensetzung besitzt wie der Körper, dessen Analyse ich so eben beschrieben habe. Ich habe angenommen, dafs letzterer aus 3 Atom Cyan und 3 At. Chlor zusammengesetzt ist, und betrachte als den entscheidenden Grund für diese Annahme die Bildung der Cyanursäure, welche ebenfalls 3 At. Cyan enthält. Es ist zwar vollkommen richtig, den Formeln für die Zusammensetzung eines Körpers den einfachsten Ausdruck zu geben, allein die Zusammensetzung Cy + Cl würde, wenn auch nicht auf eine Unmöglichkeit, doch auf eine Unwahrscheinlichkeit führen; man hat übrigens keinen Grund, die Formel Cy Cl oder $Cy_2\ Cl_2$ für richtiger zu halten; gegen letztere scheint mir auch noch das Verhalten des Chlorcyans gegen Ammoniak zu sprechen.

Wenn man den bei Zerlegung des Schwefelcyankaliums durch Chlor erhaltenen Chlorschwefel abdestillirt, so krystallisirt daraus, wenn etwa die Hälfte übergegangen ist, eine Menge Chlorcyan; leitet man nun jetzt, indem man mit der Destillation fortfährt und um die Verflüchtigung des Chlor-

schwefels zu erleichtern, trocknes Chlorgas durch die Retorte, so sublimirt das Chlorcyan und es bleibt eine durchsichtige gelbe Flüssigkeit in der Retorte, deren Siedpunkt zum wenigsten eben so hoch ist wie der Siedpunkt der concentrirten Schwefelsäure. Der heftige, die Augen aufs empfindlichste angreifende Geruch dieses neuen Körpers hat mich abgehalten, ihn einigen Versuchen zu unterwerfen, da übrigens der gelbe in der Retorte zurückbleibende Körper mehr Stickstoff enthält als das Cyan, so mufs dieses Produkt jedenfalls ein gröfseres Verhältnifs Kohlenstoff enthalten.

Das Chlorcyan löst sich in absolutem Alkohol ohne Zersetzung auf; von gewöhnlichem Alkohol wird es ebenfalls leicht aufgenommen, aber kurze Zeit nach der Auflösung erhitzt sie sich heftig; es entwickeln sich Dämpfe von Chlorwasserstoffsäure und man sieht eine Menge glänzender Würfel von Cyanursäure zu Boden fallen.

Cyanamid.

Wenn man krystallisirtes Chlorcyan mit wässerigem Ammoniak übergiefst und gelinde erwärmt, so verliert es seine krystallinische Beschaffenheit und verwandelt sich in ein weifses glanzloses Pulver. In heifsem Wasser ist dieser Körper in geringer Menge auflöslich und fällt daraus beim Erkalten in weifsen Flocken wieder nieder.

Man erhält diese Substanz ebenfalls, wenn man über gepulvertes Chlorcyan in einer horizontal liegenden Glasröhre, trocknes Ammoniakgas leitet. Beide zerlegen sich anfänglich unter schwacher Wärmeentwickelung, die man zuletzt unterstützt.

Man erhält einen weifsen oder gelblich weifsen pulverigen Körper, dem man durch Waschen mit kaltem Wasser allen Salmiak entziehen kann.

Es ist ein Cyanamid, allein seine Zusammensetzung weicht

Digitized by Google

von der anderer Amide darin ab, dafs es Chlor enthält, von dem man es weder durch Waschen mit Wasser noch durch Kochen mit Aetzammoniak befreien kann. Sein Verhalten, wenn man es trocken erhitzt, gibt ihm einige Aehnlichkeit mit dem Ammelin und Melamin; es sublimirt eine krystallinische Substanz, in der alles Chlor enthalten ist, und es bleibt ein citronengelber Rückstand, welcher beim Glühen völlig in Cyangas und Stickgas zerfällt.

Das Verhalten des Cyanamids gegen Aetzkali ist ebenso auffallend. Es löst sich unter Entwickelung von Ammoniak auf, allein nur schwierig. Sättigt man die klare Auflösung mit Essigsäure, so krystallisirt nicht, wie man erwarten sollte, saures cyanursaures Kali heraus, sondern es fällt ein weifser flockiger Körper nieder, der, wie die Ammoniakentwickelung beweifst, eine andere Zusammensetzung haben mufs als das Cyanamid.

Das Cyanamid lieferte durch Verbrennung ein Gasgemenge, worin folgende Verhältnisse Stickstoff und Kohlensäure enthalten waren

$N + CO_2$	—	N	0,537 Grm. Cyanamid lieferten
86	—	38	ferner 0,156 Wasser und 0,551
80	—	35	Kohlensäure.
97,5	—	44	
110	—	49	

Das Verhältnifs des Stickstoffs zum Kohlenstoff bekannt so wie der Wasserstoff und Kohlenstoff bestimmt, mufs sich das Chlor als Complement der analysirten Quantität ergeben; allein die Formel, die man aus diesen Daten berechnen kann, zeigt, wie es scheint, weiter nichts, als dafs man es hier mit zwei Verbindungen zu thun hat.

Ich bemerkte auch, dafs die innere Fläche einer Glocke, unter welcher Cyanamid bei 120 — 130° erhitzt worden war, sich mit sehr glänzenden geruchlosen Krystallen bedeckte,

Digitized by Google

während das Cyanamid für sich nicht flüchtig zu seyn scheint. Die Formel C_6 N_{10} H_8 Cl, nach welcher es eine Verbindung wäre von C_4 N_8 H_8 + C_2 N_2 Cl, das heifst von einem wirklichen Cyanamid, ähnlich dem Oxamid und Halbchlorcyan, so wie die Formel C_5 N_8 H_8 Cl passen gleich gut auf diese Analyse, man sieht daraus, dafs sie nicht viel werth ist; ich habe mich aus dem Grunde nicht weiter damit beschäftigt, weil die Zerlegung dieses Körpers mit Alkalien eine neue Verbindung anzuzeigen scheint, deren Untersuchung mehr Zeit erfordert hätte, als ich darauf verwenden konnte.

Ich will übrigens nicht unerwähnt lassen, dafs ich während der ganzen Untersuchung dieser neuen Klasse von Körpern die Hoffnung gehegt habe, eine Verbindung zu erhalten, welche auf die Zusammensetzung der Harnsäure hätte führen können; ich habe kaum nöthig, auf die Gründe im Besondern einzugehen, jeder wird sie von selbst bemerken. Um jede fernere Untersuchung in dieser Beziehung zu erleichtern, habe ich dieser Abhandlung eine neue Analyse der Harnsäure, welche, wie ich glaube, richtiger ist als die man bis jetzt kennt, beigegeben.

Kalisalz.

Wenn man Melam, Ammelin, Ammelid, Cyanamid trokken bis zum Glühen erhitzt, so werden diese Körper zerlegt und es bleibt eine citronengelbe Substanz zurück, die sich in Aetzkali beim Kochen vollkommen auflöst. Beim Abdampfen dieser Auflösung gesteht sie zu einer krystallinischen Masse, die aus langen feinen seidenartigen Nadeln besteht. Man erhält das nämliche Kalisalz, wenn man Melon oder den gelben Körper in Kalilauge auflöst, welcher durch Zersetzung von Schwefelcyankalium mit Chlor gebildet wird.

Dieses Salz ist durch mehrmalige Krystallisation farblos

Digitized by Google

zu erhalten, es ist im Wasser sehr auflöslich, unauflöslich im Weingeist, so dafs man es sogleich aus der alkalischen Auflösung in Gestalt kleiner weifser krystallinischer Nadeln erhalten kann, wenn man sie mit ihrem Volumen Weingeist vermischt.

Das Salz reagirt sehr alkalisch, enthält Krystallwasser, schmilzt beim Erhitzen unter Entwickelung von Ammoniak, ohne sich zu schwärzen und liefert alsdann reines cyanursaures Kali.

Wenn man es in Wasser auflöst, einige Tropfen Essigsäure und nachher Chlorbaryum zusetzt, so bildet sich sogleich oder nach einiger Zeit ein krystallinischer Niederschlag in feinen Nadeln, von saurem cyanursaurem Baryt.

Löst man es in concentrirter Salzsäure oder Salpetersäure auf, so erhält man beim Erkalten eine Menge Krystalle von reiner Cyanursäure. Wird eine nicht zu verdünnte Auflösung dieses Salzes an die Luft gestellt, wo sie Kohlensäure anzieht, oder vorsichtig neutralisirt, so entsteht ein weifser Niederschlag, nach dessen Entfernung durch Filtriren man in der Flüssigkeit cyanursaures Kali findet.

Man sieht daraus, dafs der gelbe Körper mit Kali gekocht die nämlichen Produkte gibt, wie mit Salpetersäure, nämlich Cyanur- oder Cyanylsäure, allein es entsteht hierbei eine geringe Menge eines andern Salzes, durch dessen Einmischung das cyanursaure Salz verlarvt wird. Ich will die Resultate einer Analyse hier anführen; sie beweist nichts anderes als was ich so eben erwähnt habe, nämlich dafs man es mit einem Gemenge zweier Verbindungen in den ungleichsten Verhältnissen zu thun hat.

Ich habe den weifsen Körper, der hier dem cyanursauren Salze beigemischt ist, nicht in hinlänglicher Menge erhalten, um eine Untersuchung damit vornehmen zu können; bemerkenswerth ist übrigens die geringe Menge Wasserstoff, welche in dieser Analyse erhalten worden ist; den Wasserstoff abgerechnet, welcher dem cyanursauren Salze angehört, scheint es als ob diese fremde Substanz keinen Wasserstoff enthält; berechnet man nach diesem Wasserstoffe die Menge von Kohlenstoff, Sauerstoff und Stickstoff, welche zur Zusammensetzung der Cyanursäure gehört, so bleibt Kohlenstoff und Stickstoff im Verhältnifs von 6 : 8 übrig und kein Sauerstoff; es könnte demnach dieses Kalisalz ein Gemenge von Melonkalium mit cyanursaurem Kali seyn, wie ich aber schon erwähnt habe sind dieses Voraussetzungen, die auf sehr unsicheren Grundlagen ruhen.

Digitized by Google

Das Kalisalz schlägt salpetersaures Silber weifs nieder; der Niederschlag wurde ausgewaschen, getrocknet und verbrannt,

Stickstoffbestimmung:

0,405 Silbersalz hinterl. 0,226 metall. Silber
0,389 — — 0,219 — —

$CO_2 + N$	N
98,5	— 36
121,5	— 45
86,5	— 31,5
93,5	— 34

N : C = 5,7 : 10

1,174 lief. 0,576 Kohlensäure u. 0,047 Wass.
Darnach ist die Zusammensetzung in 100 Theilen:

33,73 Kohlenstoff
1,11 Wasserstoff
42,98 Stickstoff
22,18 Sauerstoff

Analyse der Harnsäure

von

Justus Liebig.

Die Zusammensetzung dieser Säure ist von mehreren Chemikern mit grofser Sorgfalt ausgeführt worden, aber keine der bekannten Analysen stimmt mit der andern überein. Die Ursache davon liegt darin, dafs diese Chemiker den Kohlenstoff dieser Säure nicht direkt bestimmt haben, wodurch sie einer Controle für die Stickstoffbestimmungen entbehrten, welche der Apparat, den ich beschrieben habe, jetzt mit Zuverlässigkeit anzuwenden erlaubt.

Es ist mir noch keine Substanz vorgekommen, welche bei ihrer Verbrennung eine so grofse Menge Stickstoffoxydgas liefert als die Harnsäure; die Fehler in den qualitativen Analysen sind dadurch ganz unvermeidlich, daher kommen nun die so abweichenden Angaben über ihre Zusammensezzung, weil die Kohlenstoff- und Stickstoffmengen nach der qualitativen Analyse des bei der Verbrennung erhaltenen Gasgemenges berechnet sind.

0,657 Grm. trockne Harnsäure lieferten 0,958 Grm. Kohlensäure u. 0,168 Wasser

0,892 — — — — 1,155 Grm. Kohlensäure u. 0,195 Wasser

Aus diesen beiden Kohlenstoffbestimmungen geht hervor, dafs die Harnsäure in 100 Theilen 36,083 Kohlenstoff enthält; es ist klar dafs alle Stickstoffbestimmungen, welche mit diesem Kohlenstoffgehalte nicht übereinstimmen, als unrichtig verworfen werden müssen.

Die Analyse des Hrn. Dr. Kodweifs schien mir unter allen Stickstoffbestimmungen das meiste Zutrauen zu verdienen; er fand, dafs das bei der Verbrennung erhaltene Gasgemenge in 7 Volumtheilen 5 Vol. Kohlensäure und 2 Vol. Stickstoff enthält, so dafs darnach die Harnsäure auf 5 At. Kohlenstoff 4 At. Stickstoff enthalten würde; ich habe in der That bei Wiederholung seiner Versuche dasselbe Resultat erhalten. Zur Controle desselben habe ich harnsaures Ammoniak dargestellt. Dieses Salz lieferte, trocken verbrannt, Kohlensäure und Stickgas im Verhältnifs = 2 : 1; man sieht leicht, dafs hier zu den 2 Vol. Stickgas ½ Vol. Stickstoff durch das Ammoniak hinzugekommen ist, so dafs das eigentliche Volumverhältnifs durch 5 Vol. Kohlensäure und 2½ Vol. Stickgas ausgedrückt werden mufs. Ich habe ferner harnsaures Kali verbrannt. Es ist klar, dafs das Kali eine gewisse Portion Kohlensäure zurückbehält, so dafs das Gasgemenge mithin weniger wie 5 Vol. Kohlensäure auf 2 Vol. Stickgas betragen mufs. Man erhielt in der That 22 Vol. Kohlensäure auf 10 Vol. Stickgas oder 4,4 Kohlensäure auf 2 Stickgas; es ist also hier von dem Kali ½ Vol. Kohlensäure zurückgehalten worden. Aus diesen Thatsachen geht nun mit Zuverlässigkeit hervor, dafs die Harnsäure auf 5 At. Kohlenstoff 4 At. Stickstoff enthält. Berechnet man darnach die obige Analyse, so ist die theoretische Zusammensetzung folgende:

			berechnet:	gefunden:
5 At.	Kohlenstoff	= 382,185	36,11	36,083
4 »	Stickstoff	= 354,072	33,36	33,361
4 »	Wasserstoff	= 24,959	2,34	2,441
3 »	Sauerstoff	= 300,000	27,19	28,126
		1061,216		

Nach diesem Atomgewicht sind die zeither bekannten Verbindungen der Harnsäure mit Basen saure Salze.

Ueber die Darstellung und Prüfung des officinellen Zinkoxyds,

nebst

analytischen Untersuchungen über die Mischung des kohlensauren Zinkoxyds

von

Dr. H. Wackenroder,

Professor in Jena.

Die Verunreinigung des officinellen Zinkoxydes mit Bleioxyd, welche mir bei Gelegenheit von Apotheker-Revisionen mehrere Male vorgekommen ist, veranlafste mich kürzlich zu einigen Mittheilungen über die Prüfung des Zinkoxyds (S. Pharmaceutisches Centralblatt Nro. 43 vom 28sten Sept. 1833, u. in Buchners Repertorium B. XLVI.) Am Schlusse jener Mittheilungen ist auch der Versuche Erwähnung geschehen, welche schon seit längerer Zeit in dem Laboratorio unseres pharmaceutischen Instituts, und zum Theil unter Mitwirkung der Mitglieder desselben angestellt worden sind, und welche darauf abzweckten, die beste, praktisch ausführbare Methode zur Darstellung eines reinen Zincum oxydat. album auszumitteln. Zwar ist dieser Gegenstand seit einigen Jahren vielfachen Bearbeitungen unterworfen worden; allein aus dem Folgenden, glaube ich, wird sich ergeben, dafs dessen ungeachtet die Verhandlungen darüber noch nicht für geschlossen zu halten sind. Also wird es auch hier nothwendig erscheinen, über den neuen Erfahrungen die frühern nicht zu übersehen, deren Kenntnifs oftmals deutlich an den

Tag bringt, dafs manches Neue nur neu, vielleicht besser und gründlicher Gesagtes, Altes ist. Die schon den Alten (Plinii histor. natural. Lib. XXXIV cap. X) als Heilmittel bekannten Zinkblumen wurden seit dem Vorschlage von Crell 1776, besonders aber von van Mons durch das aus dem Zinkvitriol durch Fällung mittelst eines Alkalis bereiteten Zinkoxyds einigermafsen verdrängt. Dieses geht u. A. aus der Bemerkung Hahnemanns (Apothekerlexicon 1793) und Westrumbs (Handbuch der Apothekerkunst 3te Aufl. B. 3 p. 488) hervor. Letzterer sagt, dafs der Zinkniederschlag von einigen Aerzten den Zinkblumen vorgezogen werde; weil derselbe frei von Eisen, Kupfer und Blei erhalten werden könne. Auch anderwärts, z. B. in England, erkannte man den Vorzug des Zinkniederschlags an (vergl. Voigtels Arzneimittellehre, Leipz. 1817. B. 2 Abth. 3 p. 445). Indessen behaupteten die Aerzte doch auch hin und wieder, dafs in Ansehung der Heilwirkungen eine Verschiedenheit zwischen beiden Arten des Zinkoxyds Statt habe. Den Grund dieser Verschiedenheit wollte man bald in einer verschiedenen Oxydationsstufe des Zinks finden, indem in den Salzen blos Zinkoxydul enthalten sey (Dörffurt neues deutsches Apothekerbuch B. 2 Abtheil. 3 pag. 3016), was aber Proust (Annales de Chimie T. XXXV p. 51) widerlegte; bald in dem lockern Aggregatzustande der Flor. Zinci per calcin., der aber bei dem reinen, durch Fällung bereiteten Zinkoxyde augenscheinlich gar nicht minder locker ist; bald in der verschiedenen Art der Entstehung des Oxyds selbst, worüber jedoch nichts Genügendes vorgebracht werden konnte. Ob bestimmte ärztliche Beobachtungen hierüber vorliegen, weifs ich nicht zu sagen; wenn jedoch die Versuche Wernecks (Annal. der Pharmacie B. 2 p. 247) mit dem, wie es scheint durch Fällung bereiteten Zinkoxyd angestellt wur-

Digitized by Google

den, so zeigen sie wenigstens die Annahme, dafs solches Zinkoxyd leichter, als die Zinkblumen, Erbrechen errege, als sehr zweifelhaft. Im Allgemeinen läfst sich annehmen, dafs die Flor Zinci per calcin. sowohl, als auch das Zinc. oxydatum album, selbst nach der verbesserten Bereitung (Pharmacop. boruss. 1804), selten wohl ganz rein waren, sondern dafs jede Art des Zinkoxyds ihre Eigenthümlichkeiten in der Wirkung auf den Organismus gewissen Beimengungen fremder Stoffe zu verdanken hatte.

Die Flor. Zinci per calcinationem müssen natürlich mit den Oxyden der im gewöhnlichen Zinke vorhandenen fremden Metalle, namentlich des *Bleis, Cadmiums* und *Eisens* verunreinigt werden. Das durch Fällung dargestellte Zinkoxyd wird dagegen, aufser mit Eisenoxyd, nicht so leicht mit fremden Metalloxyden verunreinigt sein; aber durch Beimengung von Kohlensäure, Schwefelsäure, Kali oder Natron, Kalk und Kieselerde wird es in seinen medicinischen Wirkungen sehr modificirt werden können.

Mag man nun die Verunreinigungen der gewöhnlich vorkommenden Flor. Zinci per calcin. für weniger bedeutend oder leichter, als die des Zincum oxydat. alb. zu vermeiden gehalten haben, worauf auch die Bemerkung Schindlers, dafs bei der Bereitung des Zinkoxyds auf nassem Wege alle fremden Metalle aus dem Zink entfernt werden müfsten, was bei der ältern Darstellung der Flor. Zinci nicht nöthig sey, abzielt; so viel sieht man wenigstens, dafs durch Aufnahme beider Vorschriften zur Bereitung des Zinkoxyds in die neueren Pharmacopöen dem durch Fällung bereiteten Zinkoxyde der früher gegebene Vorzug vor den Zinkblumen nicht mehr unbedingt eingeräumt wurde. Es haben selbst die Pharmacop. Hassiaca von 1827 und die Pharmacop. Slesvico-Holsa-

Digitized by Google

tica von 1832 nur allein den ältern Weg der Darstellung des Zinkoxyds durch Calcination des Metalls vorgeschrieben. Dieser Vorschrift kann man aber keineswegs das Wort reden, da die Gewinnung des reinen metallischen Zinks noch immer mit so vielen Schwierigkeiten verknüpft ist, dafs wohl schwerlich irgendwo ein ganz reines Zink zur Darstellung von einigermafsen grofsen Mengen der Zinkblumen benutzt wird, wovon man sich auch leicht durch Prüfung der in den Officinen jetzt vorhandenen Flor. Zinci per calcin. überzeugen kann.

I. Flores Zinci per calcinationem.

Es springt in die Augen, dafs zur Gewinnung reiner Zinkblumen nur ein reines Zinkmetall angewendet werden kann. Schon Westrumb (a. a. O. p. 483) erklärt sich bestimmt für die Benutzung des ostindischen Zinks, da, wie Westrumb glaubt, nur das Goslarsche Eisen und Blei enthalte. Also kommt zuletzt alles auf eine praktisch brauchbare Methode zur Darstellung des reinen Metalls an.

Die bekannte Reinigung des Zinks durch Umschmelzen desselben mit Schwefel unter Zusatz von Talg ist immer sehr unvollkommen. Eine mehrmals wiederholte Reinigung desselben Zinks auf die angeführte Weise zeigte auch mir, dafs die entstehende Schlacke zwar viel Eisen, Blei und Cadmium aufnimmt, dafs aber dennoch das Zink von diesen Metallen keineswegs befreit wird. Die ältere Reinigung des Zinks mittelst ätzenden Quecksilbersublimats habe ich zwar nicht versucht, allein man sieht schon im voraus, dafs das Resultat nicht viel günstiger würde ausgefallen seyn. Die einzige mögliche Reinigung des Zinks würde durch eine zweckmäfsige Destillation desselben zu erreichen seyn, die

Digitized by Google

aber, wie es scheint, nur im Grofsen ausführbar ist. Zwar haben die Verfasser der Beantwortungen der fünften Preisfrage der Hagen-Buchholzschen Stiftung (Diese Annalen Band IX Seite 165 ff.) auch die Destillation des Zinks nicht ganz genügend gefunden; indessen dürfte die Trennung auch der flüchtigen Metalle im Zink, des Cadmiums und Bleis, vielleicht auch des Arseniks, bei Ausführung der Destillation des Zinks im Grofsen, wenigstens bis zu einem genügenden Grade gelingen. Die Reduction des Zinks aus dem auf nassem Wege bereiteten, von fremden Metallen reinen Oxyds ist schon der schweren Reducirbarkeit des Zinks wegen, ganz unpraktisch.

Die hauptsächlichsten und der Beachtung werthen Verunreinigungen des bei uns im Handel gewöhnlich vorkommenden Zinks bestehen in *Blei*, *Cadmium* und *Eisen*. Obgleich das aus den blei- und cadmiumhaltigen Zinkminen Schlesiens jetzt häufig bereitete Zink vornämlich viel von diesen Metallen beigemengt enthält: so gibt doch auch schon Proust (Klaproth u. Wolff chem. Wörterbuch B. 5 p. 721) an, dafs das im Handel vorkommende Zink mit Arsenik, Kupfer, Blei und Eisen verunreinigt sey. Aber auch das ostindische oder vielmehr chinesische Zink enthält nach Bergmanns Versicherung (Dissert de Mineris Zinci, in opuscul. physicis et chemicis. Lips. Vol. II. p. 315) gegen ½ Proc. Blei. Im Goslarschen Zink will Bergmann dagegen ein wenig mehr Blei, in beiden Zinksorten aber kein Eisen gefunden haben, was offenbar nur seiner Prüfungsmethode zugeschrieben werden kann.

Arsenik, welches man gewöhnlich als fremde Beimengung des Zinks angibt, habe ich in dem von mir untersuchten Zink nicht auffinden können. Beim Auflösen des Zinks in diluirten Säuren kann das Arsenik als Arsenikwasserstoff-

Digitized by Google

gas entweichen, indessen macht sich dasselbe in dem mit Zink entwickelten Wasserstoffgase nicht bemerklich. Eben so fand ich es auch nicht in der salpetersauren Auflösung des Zinks, und in dem Rückstande von der Auflösung des Zinks in diluirter Salzsäure, in welchem sich das Arsenik als Schwefelarsenik befinden müfste, da die Salzsäure mit gemeinem Zink Schwefelwasserstoff entwickelt. Dennoch könnte wohl eine kleine Menge von Arsenik in dem Zink vorkommen, jedenfalls ist sie aber nicht beachtungswerther als die Menge des Arseniks im gewöhnlichen Zinn.. — *Kupfer*, meistens mit aufgeführt unter den Beimengungen des Zinks, läfst sich nur mit Mühe darin nachweisen. Ich löste zu diesem Zweck etwa $^3/_4$ Unzen schlesisches Zink in reiner diluirter Schwefelsäure auf. Der, etwa 2 Proc. des Zinks betragende Rückstand bestand nur in Schwefelblei, welches sich in vieler Salpetersäure gänzlich auflöste, und nur ein paar kleine Kohlensplitter hinterliefs. Nach Entfernung des aufgelösten Bleis mit Schwefelsäure gab Schwefelwasserstoff nur Andeutungen von Schwefelkupfer. Die Auflösung des Zinks in Schwefelsäure dagegen enthielt viel Cadmium, fällbar durch Schwefelwasserstoff. Arsenik war demselben nicht beigemischt. Auch in dem Rückstande, welcher aus einer Auflösung von 21 Unzen schlesischen Zinks in Salzsäure durch überschüssiges Zink gefällt worden, fand sich nur Blei und Cadmium nebst Spuren von Kupfer, aber weder Schwefel noch Arsenik. Die Spuren des Kupfers wurden nachgewiesen in der ammoniakalischen Auflösung, welche nach der Fällung des Cadmiums aus der salpetersauren Auflösung des Schwefelcadmiums durch überschüssiges kohlensaures Ammoniak hinterblieb. — *Kobalt* und *Nickel* habe ich auch in ziemlich grofsen Quantitäten von Zink nicht auffinden können. Da aber Herrmann dieselben im

schlesischen Zink bemerkt hat, so habe ich zugleich Rücksicht darauf genommen bei der Untersuchung des Niederschlages, welcher durch kohlensaures Natron und Chlor aus einer, mehrere Pfunde Zink enthaltenden Auflösung gewonnen worden. Diese Versuche betrafen vornämlich die Nachweisung des *Mangans*, das man ebenfalls als einen Begleiter des Zinks anzusehen gewohnt ist. Nachdem zur vollständigeren Entfernung des Zinks der Niederschlag wieder aufgelöst und die Fällung mit Chlor wiederholt worden, wurde das Eisen theils durch kohlensaures Natron in der Kälte, theils durch Ammoniak auf Zusatz von Salmiak geschieden. Nur mit vieler Mühe und nur mit Hülfe des Löthrohrs konnten Spuren von Mangan entdeckt werden, von Kobalt und Nickel wurden aber auch diese nicht einmal aufgefunden. — Wenn nun von allen diesen Metallen keine Verunreinigung des Zinkoxyds zu befürchten ist, so ist dieses noch weniger von dem *Uran* der Fall, welches nach Schindler im Zink enthalten seyn soll, da, wie auch Berzelius glaubt (Jahresbericht XI. p. 126) das Vorkommen dieses Metalls im Zink gar nicht erwiesen ist. Die Gegenwart von *Vanadin* in demselben ist blos vermuthet worden (Schweiger-Seidels Jahrbuch II 124). — Beim Auflösen des Zink in diluirter Salzsäure entweicht, wie ich schon oben anführte, auch etwas sehr übelriechendes *Schwefelwasserstoff*, was schon Pott (Macquers chym. Wörterb. 2. Aufl. 1791 B. 7 p. 341) bemerkte. Derselbe kann nun herrühren von Schwefeleisen oder auch Schwefelzink, welches sich bei der Reinigung des Zinks mit Schwefel mittelst gebildeten Zinkoxyds erzeugen könnte, wie schon Dehne (Crells Annalen 1787 I 7) und Gueniveau (Klaproth und Wolffs chemisches Wörterbuch V 705) zeigten. Auch nach Cronstedt (Bergmann de mineris zinci l. c. p. 313) bewirkt das Eisen die Verbindung

des Zinks mit Schwefel. Da man aber beim Auflösen des Zinks in Schwefelsäure im Rückstande Schwefelblei enthält, während die Salzsäure nur Blei hinterläfst, so darf man voraussetzen, dafs der Schwefel an Blei gebunden in dem Zinke vorkomme. — *Kohlenstoffzink* nahm man sonst in dem Zink an (Gren's Handb. der Chemie 1795 Th. 3 §. 3231; Fourcroy système des connaiss. ch. V 377), und auch Berzelius (Lehrbuch d. Ch. B. 2 p. 313) führt dasselbe auf als einen beständigen Begleiter des gemeinen Zinks. Ferner bemerkte Berthier (Berzelius Jahresber. XI p. 126) dafs beim Umschmelzen des Zinks in eisernen Kesseln in den Zinkhütten ein eisenhaltiges Zink sich erzeuge, welches nicht ganz ¼ Procent Graphit enthalte. Hiernach könnte also wohl Kohlenstoff in dem Zinke vorkommen; jedoch habe ich niemals die Ausscheidung von Kohlenstoff, wie es nach Fourcroy geschehen soll, bemerkt beim Auflösen des Zinks in den Säuren, sondern nur kleine, mechanisch eingemengte Kohlensplittern blieben zuweilen zurück. Auch hat man nicht allein früher (Klaproth und Wolff, chem. Wörterbuch V 706) sondern auch neuerdings (Karstens Metallurgie IV) den Gehalt von Kohlenstoff im Zink bezweifelt. Der eigenthümliche Geruch des Wasserstoffs, den man aus verdünnter Schwefelsäure mit Zink entwickelt, scheint indessen auf beigemengten Kohlenwasserstoff hinzudeuten, wenn derselbe anders nicht von Arsenikwasserstoff abhängt.

Da nun wohl meistentheils käufliches, oder höchstens nur mit Schwefel, selten aber durch Destillation gereinigtes Zink zur Darstellung der Zinkblumen benutzt wird, so sind die Verunreinigungen derselben mit Eisen-, Blei- und Cadmium-Oxyd gar nichts Ungewöhnliches. Die röthlich gelben Flecken und Punkte an dem von dem fliefsenden Metalle abgenommenen Zinkoxyde geben dieselben schon zu erken-

nen. Das bei der Calcination sublimirende Zinkoxyd, welches die neue Hessische und Preufsische Pharmacopöe in einem aufgedeckten Tiegel aufzufangen vorschreiben, hat eine graue, etwas ins Bräunliche spielende Farbe, ist aber keineswegs rein, sondern enthält, nach meinen Untersuchungen, viel Cadmiumoxyd, dagegen kein Bleioxyd oder andere fremde Oxyde. Hierin mögte man eine Hindeutung finden auf eine in etwas verbesserte Methode der Darstellung der Zinkblumen aus gemeinem Zink durch Sublimation. Die graue Farbe des sublimirten Oxyds, deren auch Macquer (a. a. O. p. 359) und Schindler erwähnen, mufs von etwas beigemengtem metallischem Zink herrühren, da sie bei neuem Durchglühen des Oxyds völlig verschwindet, wo denn anstatt derselben eine weifse etwas ins Bräunliche geneigte Farbe eintritt. Das Schlämmen des von dem Metalle abgenommenen Oxyds mit Wasser bewirkt, besonders bei gröfsern Mengen von Zinkblumen, nur sehr schwierig die vollständige Trennung der beigemengten metallischen Theile, die auch wohl von sublimirtem Zink herrühren mögen. Ein blofses Schlämmen und Trocknen des Zinkoxyds, wie es, aufser von den Pharmacopöen, auch u. A. von Westrumb (a. a. O. p. 481) vorgeschrieben wird, reicht daher nicht aus, sondern das Oxyd mufs aufs neue durchgeglüht werden, wo es alsdann, ohne cohärenter zu werden, eine weifse, nur noch schwach ins Graue geneigte Farbe annimmt. Das *nicht wieder durchgeglühte* Oxyd hinterläfst beim Auflösen in sehr verdünnter Salz- oder Salpetersäure mehr oder weniger feine schwarze Körner, welche von der gewöhnlichen Salpetersäure oder Salpetersalzsäure völlig aufgelöst werden. Darum kann man der Meinung Schindlers, dafs das Weifserwerden des Oxyds in der Glühhitze von der Verbrennung beigemengten Kohlenstoffzinks herrühre, nicht beipflichten. Gleichfalls dürfte

Digitized by Google

das von Schindler anempfohlene längere mäfsige Erhitzen der Zinkblumen auf dem schmelzenden Zink die Einmengung von metallischem Zink nicht verhindern. Die Annahme, dafs das graue Zinkoxyd ein Suboxyd des Zinks sey, wird übrigens für die gegebene Erklärung von keiner Erheblichkeit seyn; von einem Zinkoxydul und Zinkoxyd, welches noch Klaproth u. Wolff (chem. Wörterb. B. 5 p. 701) unterschieden, ist aber jetzt nicht mehr die Rede.

Nach neuem Durchglühen erscheinen die Zinkblumen, ungeachtet ihres Gehaltes von Blei- und Cadmiumoxyd, niemals gelblich, wie van den Sonde und Hahnemann (Kennzeichen der Güte und Verfälschung der Arzneimittel, Dresden 1787 p. 226) in Bezug auf das Blei im Goslarschen Zinke vermuthen. Beigemengtes Eisenoxyd ertheilt dagegen der weifsen Farbe derselben oftmals einen schwachen Stich ins Röthliche. Die Verunreinigung des käuflichen Zinkoxyds, aufser mit metallischem Zink, auch mit Blei-, Kupfer-, Cadmium- und Eisenoxyd ist übrigens bekannt genug (vergl. Buchholz Theorie u. Praxis, herausgegeben von Döbereiner, Leipzig u. Basel 1831 p. 165); neu dagegen, und nur wohl in Folge eines Irrthums entstanden, ist die Angabe (Fechners Repertorium der neuen Entdeckungen in der unorgan. Chem. B. 3 p. 295), dafs diese Oxyde durch Schlämmen von den Zinkblumen getrennt werden können.

In der oben angeführten Notiz über den Bleigehalt der flor. zinci habe ich auch ausführlich von der Prüfung derselben gesprochen. Verdünnte Salpetersäure, oder auch Salzsäure, aber nicht Schwefelsäure, sind die pafslichen Auflösungsmittel. Die kalte verdünnte Salpetersäure hinterläfst eine Trübung von Eisenoxyd, und wenn feine metallische Partikeln dem Oxyde noch beigemengt waren, so lösen sich diese zuletzt unter Entwickelung von Wasserstoffgas auf.

Destillirte Schwefelsäure in reichlicher Menge der filtrirten Auflösung hinzugefügt, zeigt durch eine, früher oder später entstehende Trübung und später durch einen Niederschlag mit gröfster Bestimmtheit auch die *geringste Spur* von Bleioxyd an; denn das schwefelsaure Bleioxyd wird auch aus Flüssigkeiten, die überschüssige Salpetersäure oder Salzsäure enthalten, durch *viel Schwefelsäure* vollkommen gefällt. Dieses Resultat meiner Erfahrungen ist zwar den gewöhnlichen Angaben entgegen, aber nichts desto weniger unbezweifelt richtig. Uebrigens schreibt schon Westrumb (Handbuch der Apothekerkunst 3te Aufl. B. 3 p. 483) dieselbe Art und Weise der Prüfung der Zinkblumen auf Blei vor.

Leitet man durch die mit vieler Schwefelsäure versetzte Flüssigkeit Schwefelwasserstoffgas, so erhält man einen rein gelben Niederschlag von Schwefelcadmium. Die Gegenwart von schwefelsaur. Bleioxyd beeinträchtigt die Prüfung nicht, da dieses Salz bei einem guten Ueberschusse von Schwefelsäure *gar nicht* von Schwefelwasserstoff zerlegt wird. *)

Aus diesem Grunde wird die Prüfung auch fehlerhaft, wenn man das Zinkoxyd in Schwefelsäure auflöst und nachher das Blei durch Schwefelwasserstoff zu entdecken beabsichtigt: denn hier kann sehr leicht gar keine Bildung von Schwefelblei erfolgen. Soll das Schwefelcadmium noch auf Kupfer untersucht werden, das übrigens bis jetzt, auch bei

---

*) Eben so wird auch das schwefelsaure Bleioxyd durchaus nicht in Schwefelblei durch Schwefelwasserstoff verwandelt, wenn dasselbe *in sehr vieler* Salpetersäure oder Salzsäure aufgelöst ist. Dieses merkwürdige Verhalten des schwefelsauren Bleioxyds verdient eben so sehr Beachtung, als das gleiche Verhalten des in Phosphorsäure aufgelösten phosphorsauren Bleioxyds gegen Schwefelwasserstoff. Wr.

Anwendung etwas gröfserer Menge von flor. Zinci als gewöhnlich, nicht von mir aufgefunden werden konnte: so mufs zuvor das schwefelsaure Bleioxyd getrennt, das Filter, mit dem Niederschlage durch Schwefelwasserstoff, verbrannt, und die Asche weiter untersucht werden. Arsenik könnte möglicherweise auch in diesem Niederschlage enthalten seyn; ich habe aber niemals eine Spur davon gefunden.

Auch die Auflösung der Zinkblumen in Salzsäure kann auf dieselbe Weise zur Prüfung auf Blei- und Cadmiumoxyd dienen. Wenn aber die salpetersaure oder salzsaure Auflösung mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, oder auch nur mit Schwefelwasserstoffsäure versetzt wird: so entsteht gewöhnlich eine graue Fällung, da die Bildung von Schwefelzink in den von Schwefelsäure freien Flüssigkeiten nur durch ein grofses Uebermaafs von Salpetersäure oder Salzsäure ganz verhindert wird. Hat man den Niederschlag auf einem Filter gesammelt, so kann man dieses zwischen einer Zange fassen und über einer Schale verbrennen. Die Asche gibt auf der Kohle vor dem Löthrohre mit Soda neben dem Zink- und Cadmiumbeschlag die geringste Menge von Blei durch Entstehung von einem oder mehreren Bleikörnern zu erkennen, welche durch Schlämmen getrennt und anderweitig noch auf das Bestimmteste als Blei nachgewiesen werden können. Digerirt man aber die Asche mit hinreichender Salpetersäure, so bekommt man eine, etwas Schwefelsäure enthaltende Auflösung von Blei-, Cadmium- und Zinkoxyd.

Die leichteste, genaueste und am schnellsten überzeugende Methode der Prüfung der Zinkblumen auf Bleioxyd besteht, wie ich schon früher angegeben habe, darin, dafs man das Zinkoxyd mit kohlensaur. Natron eine Weile hindurch kocht. Wahrscheinlich in Folge des sich bildenden Aetznatrons löst sich das Bleioxyd, aber keines der andern Oxyde auf, daher

auch die alkal. Flüssigkeit auf Zusatz von Schwefelwasserstoffsäure sogleich geschwärzt wird, und beim Stehen oder nach Hinzufügung von einer Säure Schwefelblei in Flocken niederfallen läfst. (Manchmal gibt aber auch das kohlensaure Natron für sich mit Schwefelwasserstoff eine Spur von einem grünlich grauen Niederschlage, der aber auf Zusatz von Säuren verschwindet.) Durch Kochen der aufs neue durchgeglühten Zinkblumen mit kohlensaurem Natron kann selbst alles Bleioxyd aus demselben ausgezogen werden. Dieses gibt eine Methode zur Reinigung der geschlämmten, und dann noch einmal schwach geglühten Zinkblumen von Bleioxyd an die Hand. Mehrere in dieser Beziehung angestellten Versuche lehrten, dafs man dem kohlensaurem Natron weder einfach noch zweifach kohlensaures Kali substituiren dürfe; denn obgleich auch diese Salze das Bleioxyd ausziehen, so verbindet sich doch zugleich das Kali innig mit dem Zinkoxyde, so dafs dasselbe durch Auswaschen mit Wasser nicht gut wieder entfernt werden kann. Bei Anwendung von kohlensaurem Natron dagegen kann das zurückbleibende Alkali aus dem Zinkoxyde ziemlich vollständig und leicht ausgewaschen werden. Aus diesem Grunde ist es auch zweckwidrig, wenn die ungeschlämmten Zinkblumen mit Salpeter geglüht und dann ausgelaugt werden. Ein solches Zinkoxyd, welches mir vor einiger Zeit zur Prüfung übergeben wurde, fand ich weder frei von Kali noch von Bleioxyd.

Hier verdient auch noch die Bemerkung von Leonhardi (in Macquers chymisch. Wörterbuche, 2te Aufl. 1791 B. 7 p. 360), »dafs die Zinkblumen in dephlogistisirter Salzsäure fast ganz schwarz würden«, eine Erwähnung. Man sieht nicht wohl ein, wie das Chlor eine schwarze Färbung des Zinkoxyds selbst bewirken könne. Die Sache wird aber dadurch klar, dafs das beigemengte Bleioxyd in Hyperoxyd

Digitized by Google

verwandelt und Eisenoxyd abgeschieden werden muſs. Leitet man durch Wasser, worin sich Zinkblumen aus gewöhnlichem Zink suspendirt befinden, anhaltend Chlorgas, so löst sich das Zinkoxyd völlig zu einer wasserklaren Flüssigkeit auf, während die in Hyperoxyde übergehenden Metalloxyde zurückbleiben. Bei unserm Versuche färbte auch wirklich die kleine Menge von Bleihyperoxyd u. Eisenoxyd das Zinkoxyd anfangs grau, überhaupt dunkel. Das zur Absonderung des dunkelbraunen Niederschlags gediente Filter hinterliefs beim Verbrennen eine Asche, welche mit Soda auf der Kohle vor dem Löthrohre nicht allein den blafsgelben Beschlag des Bleies, sondern auch kleine, aber deutliche Bleikörner gab.

Die Prüfung der Zinkblumen auf Eisenoxyd wird am besten mit der salzsauren Auflösung derselben vorgenommen, da das geglühte Eisenoxyd von der Salpetersäure wenig oder gar nicht aufgenommen wird. Das vorzüglichste Reagens, das hier angewandt werden kann, ist Aetzammoniak im Ueberschufs. Jede Spur von Eisenoxyd setzt sich in der Ruhe in braunen Flocken ab, die aber manchmal nur hellbraun erscheinen, wahrscheinlich wegen eines Rückhaltes von Zinkoxyd, oder von einem der übrigen Oxyde. Aufserdem kann man auch der salzsauren Auflösung etwas kohlensaures Natron hinzusetzen, und dann durch Chlorgas alles Zinkoxyd wieder auflösen. Eisenoxyd, so wie auch Bleihyperoxyd, werden hierbei hinterbleiben.

Eine Prüfung des durch Calcination bereiteten Zinkoxyds auf Kalk ist insofern nicht überflüssig, als das Schlämmen desselben mit kalkhaltigem Wasser eine Verunreinigung mit dieser Erde veranlafst. Man braucht nur die mit einem guten Uebermaafse von Aetzammoniak versetzte salpetersaure oder salzsaure Auflösung, aus welcher das Blei durch Schwefelsäure oder Schwefelwasserstoff zuvor entfernt worden, mit

ein wenig Oxalsäure oder oxalsaurem Kali zu versetzen. Jede kleine Menge von Kalk wird an einer bald entstehenden Trübung erkannt. Oxalsaures Zinkoxydammoniak fällt erst dann in deutlichen Nadeln, oder überhaupt krystallinisch nieder, wenn die Menge der Oxalsäure zu grofs ist, oder das freie Ammoniak aus offenstehenden Gefäfsen entweichen kann.

II. Zincum oxydatum album purum.

Aus dem Vorhergehenden geht, wie ich glaube, zur Genüge hervor, dafs die ältere Darstellung des officinellen Zinkoxydes nur unter der Bedingung wieder eingeführt werden kann und darf, dafs ein völlig reines Zink zur Calcination angewendet werde. Da die Gewinnung eines reinen Zinkmetalls, wenigstens zur Zeit noch, sehr schwierig ist, so erscheint es wichtig genug zu untersuchen, ob und in wie weit die Meinung, der auch einige der Verfasser der Beantwortungen der fünften Preisfrage der Hagen-Buchholzschen Stiftung (diese Annalen a. a. O.) beipflichten, begründet ist, dafs auf nassem Wege weder leicht, noch überhaupt ein reines Zinkoxyd darzustellen sey.

§. 1. Zunächst hat man besondere Schwierigkeiten in der Darstellung einer von allen fremden Metallen freien Zinksolution finden wollen, die aber, wie mich dünkt, gar nicht vorhanden sind.

1) Der gemeine Zinkvitriol, welchen Duflos (Neues Jahrbuch der Ch. u. Ph. B. 6 p. 299) neuerdings wieder in Anwendung gebracht hat, mufs seines Gehaltes an erdigen Bestandtheilen wegen, ganz ausgeschlossen bleiben, zumal da das Material zur Zusammensetzung des Vitriols aus seinen Bestandtheilen in sehr niedrigem Preise steht. Mit vollem Rechte schreiben daher auch alle Pharmacopöen die Auflö-

sung des metallischen Zinks und zwar in verdünnter Schwefelsäure vor. Die englische Schwefelsäure eignet sich vorzugsweise zu dieser Auflösung, da nur ein ansehnlicher Gehalt der Säure an Kalk dieselbe unbrauchbar machen würde. Vorzüglicher ist immer die destillirte Schwefelsäure, mit deren Hülfe die Verunreinigung des Oxyds mit Kalk gänzlich vermieden werden kann. Das nordhäuser Vitriolöl enthält oftmals Alaunerde und ist deshalb weniger empfehlungswerth. Nach de la Rive (Poggendorffs Annalen B. 19 pag 221) löst sich das käufliche Zink am besten in einer verdünnten Schwefelsäure auf, welche zwischen 30 und 40 Proc. Schwefelsäurehydrat von 1,848 spec. Gewicht enthält. Die Auflöslichkeit des reinen Zinks ist nach de la Rive viel geringer, wird aber schon durch ½ Proc. Eisen, und so auch durch die fremden Metalle in dem käuflichen Zink sehr gesteigert. Am besten thut man, Zinkstückchen oder granulirtes Zink, das jetzt häufig im Handel vorkommt, mit der verdünnten Schwefelsäure in einer Schale oder offnen Flasche zu übergiefsen und die vollständige Sättigung der Säure abzuwarten. Die Anwendung von Wärme ist eher nachtheilig als nützlich, da bei langsamer Einwirkung der Säure auf das Zink weniger Eisen aufgelöst zu werden scheint. Man löst diese oder auch die als Nebenprodukt bei der Entwickelung von Wasserstoffgas gewonnene Auflösung mehrere Wochen oder überhaupt so lange über granulirtem Zink oder Zinkstückchen weilen, bis auch beim Anrütteln der Flüssigkeit keine namhafte Gasentwickelung mehr stattfindet, wo alsdann die Säure hinreichend gesättigt ist. Sämmtliche fremde Metalle, sowohl die in dem Zink als auch die in der Schwefelsäure, welche durch Schwefelwasserstoff aus sauren Auflösungen fällbar sind, werden bei der längern Berührung der Zinkauflösung mit überschüssigem Zink vollkommen abgeschieden.

Nach Martius (Buchners Repertorium B. 41) soll zwar eine längere Einwirkung des Zinks auf die Auflösung, selbst im Verlauf von 13 Monaten, nicht genügen, die fremden Metalle aus der Auflösung zu entfernen, was aber nur Beziehung haben kann auf die aus sauren Flüssigkeiten durch Schwefelwasserstoff nicht fällbaren Metalle. In Uebereinstimmung mit der Erfahrung von Schindler (Geigers Magazin B. 36; Pharmac. Centralbl. 1832 Nr. 10), mufs ich vielmehr behaupten, dafs eine solche Auflösung durchaus keine Fällung von fremden Schwefelmetallen durch Schwefelwasserstoff erleidet. Säuert man dieselbe aber nicht hinreichend mit reiner Schwefelsäure an, so fällt Schwefelzink nieder. Die Anwendung des Schwefelwasserstoffs zur Reinigung der dargestellten Zinkvitriolauflösung, welche von Hermann (Jahrb. der Chem. u. Ph. neue Reihe B. 16), Veltmann (Berliner Jahrbuch B. 29), Greve (Brandes Archiv B. 22) u. A. anempfohlen worden ist, mag man indessen zur gröfsern Sicherheit nicht unterlassen; nothwendig aber wird sie alsdann, wenn das Zink schnell und ohne Rückstand von Zink aufgelöst wurde. Unpassend darf man es jedoch nennen, wenn (nach Fischers Handbuch der pharm. Praxis 1826) erst Chlorgas und dann Schwefelwasserstoffgas in die Auflösung geleitet wird, da die Wirkungen dieser beiden Gasarten eine entgegengesetzte und sich aufhebende ist. Auch ist wohl zu berücksichtigen, dafs die Flüssigkeit wieder vollkommen von Schwefelwasserstoff befreit werden mufs, bevor das Oxyd gefällt wird. Dulk (dessen Pharmacopoea borussica 2. Aufl. B. 2 p. 836) räth an, zur gänzlichen Entfernung der fällbaren fremden Metalle das Zink aus der Flüssigkeit hervorragen zu lassen, was aber zur Bildung von basischem Salze und zur Oxydation der fremden Metalle Gelegenheit geben kann, ohne dafs davon ein besonderer Nutzen zu erwarten wäre.

Digitized by Google

Die mit granulirtem Zink längere Zeit hindurch in Berührung gebliebene Auflösung liefert beim Abdampfen bis zum Krystallisationspunkte einen von überschüssiger Säure freien Zinkvitriol, welcher oftmals, besonders bei langsam erfolgter Auflösung des Zinks, nur unbedeutende Spuren von Eisenoxydul als einzige fremde Beimischung enthält. Entweder kommt bei dem fortwährenden Ueberschusse des Zinks das Eisen gar nicht in Auflösung, oder es wird unter Einfluſs des atmosphärischen Sauerstoffs als basisches Eisenoxydsalz durch das Zink nach und nach wieder gefällt. Der so dargestellte Zinkvitriol eignet sich daher auch vollkommen zu allen medicinischen Zwecken, und es ist sehr zu billigen, daſs die neue Preuſsische Pharmacopöe (Editio V p. 268) denselben ausdrücklich als officinell vorschreibt.

Ohne vorgenommene weitere Reinigung kann man diesen Zinkvitriol auch zur Darstellung eines Zinkoxyds benutzen, das häufig nicht mehr, öfter noch weniger Eisenoxyd enthält, als die gemeinen Flor. Zinci per calcinationem.

2) Mit Leichtigkeit können indessen auch diese letzten Reste von Eisenoxydul aus der Auflösung entfernt werden, wenn man in dieselbe zur Hervorbringung eines ziemlich starken Niederschlages die nöthige Menge von aufgelöstem kohlensaurem Natron gieſst, und dann so lange Chlorgas hindurchleitet, *bis fast alles Zinkoxyd wieder aufgelöst ist*, und der Niederschlag eine braune, oder von dem zurückgelassenen Zinkoxyde auch nur hellbraune Farbe angenommen hat. Den Untersuchungen zufolge, welche in anderweitiger Beziehung schon vor längerer Zeit bei uns angestellt wurden, löset sich von den, aus sauren Flüssigkeiten durch Schwefelwasserstoff nicht fällbaren Metalloxyden, dem Zink-, Eisen-, Mangan-, Cobalt- und Nickel-Oxyde nur allein das erstere auf, wenn Chlorgas durch eine diese Oxyde enthaltende Flüssigkeit strömt, worin zugleich freies Alkali oder

Digitized by Google

suspendirtes Zinkoxyd oder kohlensaures Zinkoxyd enthalten ist. Die andern Metalle, und so auch der Analogie nach, das Eisen, werden hierbei als Hyperoxyde völlig abgeschieden. Bei der Einwirkung des Chlors auf die Metalloxyde unter Concurrenz von Wasser kommen mehrere noch problematische Erscheinungen vor, zu denen insbesondere die Auflösung des Eisenoxydhydrats in wässrigem Chlor gehört. Diese Auflösung, welche ich (siehe chemische Tabellen zur Analyse unorganischer Verbindungen 2te Aufl. 1832 Taf. I) Chloreisenoxyd nenne, zeichnet sich sehr aus durch die leichte und vollständige Zersetzbarkeit und Fällung des Eisenoxyds durch viele Salze, und auch durch Chlorzinkoxyd.

Das angegebene Verfahren läfst sich zwar durch Anwendung von Chlornatron, welches auch von Schindler und Duflos hierzu benutzt wird, abkürzen; indessen mufs ich vor der Hand bei dem, übrigens gar nicht umständlichen Hineinleiten von Chlorgas in die Flüssigkeit beharren. Soll nämlich das Chlornatron kräftig genug wirken, so mufs die Flüssigkeit überschüssige Säure enthalten, und mit ziemlich viel Chlornatron versetzt werden, wodurch ein guter Theil des Zinkoxyds niedergeschlagen wird. Auch ist das aus Chlorkalk dargestellte Chlornatron nicht zu empfehlen, da es gewöhnlich etwas Kalk enthält, und so bliebe auch nichts anderes übrig, als dasselbe auf directem Wege zu bereiten. Aus demselben Grunde kann man auch die von Hermann angegebene Methode zur Reinigung des schwefelsauren Zinkoxyds mittelst Chlorkalk durchaus nicht anempfehlen, da es unmöglich ist, aus dem schwefelsauren Zinkoxyde allen Kalk wieder zu entfernen. Aus solchem Zinkvitriol bereitetes Oxyd habe ich noch jederzeit mehr und weniger kalkhaltig gefunden. Veltmann (Berliner Jahrbuch B. 29) räth an, zur Entfernung des Eisens und Mangans die Vitriolauflösung mit Chlorwasser zu vermischen, und alsdann mit reinem Zink-

Digitized by Google

oxyde zu digeriren. Abgesehen davon, dafs die Wirkung des Chlors hier nur schwach seyn kann, möchte dieses Verfahren bei Reinigung gröfserer Quantitäten Vitriols auch in Rücksicht der Gefäfse zur Digestion seine Schwierigkeit haben. Wenn Chlorgas genug vorhanden ist, so wirkt das Zinkoxyd übrigens ganz so wie ein Alkali, das Eisenoxyd fällend, und die einer höhern Oxydation fähigen Metalle in Hyperoxyde verwandelnd.

3) Dieser Methode schliefst sich die von der Pharmac. Hannoverana (Editio nova 1832) aufgenommene an, nach welcher das Eisenoxydul vor der Digestion mit Zinkoxyd durch Salpetersäure in Eisenoxyd verwandelt wird. Am besten thut man, das aus einem kleinen Theile der Auflösung gefällte frische Zinkoxydhydrat oder basische kohlensaure Zinkoxyd anzuwenden, und die Krystallisation des Vitriols durch Zusatz von etwas reiner Schwefelsäure zu den durch die Digestion mit Zinkoxyd gewöhnlich basisch gewordenen Salzen, zu befördern. Indessen ist diese Reinigungsart bei gröfseren Mengen von Zinkvitriol etwas umständlich, während die von mir beschriebene bei jeder Menge ohne Umstände und in irdenen oder hölzernen Gefäfsen vorgenommen werden kann, was doch für die Darstellung im Grofsen nicht unwichtig ist. Obgleich dieser Vortheil klar vorliegt, so will ich doch anführen, dafs Herr Retschy, einer meiner fleifsigen Zuhörer, der mir thätige Hülfe bei diesen Arbeiten und Untersuchungen erwiesen hat, unsere Methode auch zur Reinigung einer grofsen, ungefähr 3 Pfund Zinkoxyd enthaltenden Quantität von aufgelöstem schwefelsaurem Zinkoxyd ohne Schwierigkeit anwandte. Ist es indessen die Absicht, ganz reinen Zinkvitriol zu anderm Behufe als zur Gewinnung des Zinkoxyds darzustellen, und sollte dazu die durch Stehen über Zink gereinigte Auflösung nicht genügen: so würde es, da man niemals grofse Mengen davon nöthig haben wird,

gewifs am zweckmäfsigsten seyn, reines, durch Fällung bereitetes Zinkoxyd in verdünnter reiner Schwefelsäure aufzulösen. Hierdurch würde auch die schwerlich ganz zu vermeidende Einmengung von Salpetersäure vermieden. Wenn übrigens Schindler (Magazin für Pharmac. Bd. 36 S. 75) den Einwand macht, dafs durch die Salpetersäure nicht alles Eisenoxydul in Oxyd verwandelt, und mithin durch das Zinkoxyd nicht fällbar gemacht werde, so sieht man zum wenigsten daran, dafs es hierbei auf gehörige Concentration der Flüssigkeit, hinreichende Temperatur und die gehörige Menge von Salpetersäure ankomme. Diese Umstände zu beachten hat mich auch eigene Erfahrung belehrt.

Nach Geiger (Handbuch d. Pharmacie 3te Aufl. Th. I p. 444) ist zwar die vorangehende höhere Oxydation des Eisens gar nicht erforderlich; allein da dieselbe doch vorangehen mufs, und nur auf Kosten des atmosphärischen Sauerstoffs geschehen kann: so mufs das Kochen mit Zink sehr lange fortgesetzt werden, wobei aber schwer lösliches basisches schwefelsaures Zinkoxyd erzeugt werden dürfte.

4) Ganz ähnlich ist die zur Bereitung des Zinkoxyds von der Pharmacop. Borussica (Edit. V p. 267) vorgeschriebene Reinigung des Zinkvitriols. Man soll nämlich den Vitriol mit 1/9 seines Gewichtes Salpeter glühen, und dann aus der geglühten Masse das von Eisen befreiete Zinksalz mit Wasser ausziehen. Diese zuerst von Buchholz vorgeschlagene Methode der Reinigung des Zinkvitriols fanden aber Schindler, so wie auch Dulk (dessen Pharm. Borussica 2te Aufl. B. 2 p. 335) unzulänglich. Der Vorschlag von Geiger, anstatt des salpetersauren Kalis salpetersauren Baryt oder salpetersaures Ammoniak anzuwenden, dürfte wohl nur bei Darstellungen kleiner Mengen von Zinkoxyd eine Anwendung finden.

Digitized by Google

5) Auf die Fällbarkeit des Eisenoxyds und die Nichtfällbarkeit des Zinkoxyds aus seiner Verbindung mit Schwefelsäure durch Gerbestoff hat Dulk (a. a. O. p. 837) eine Reinigung des Zinkvitriols von seinem Gehalte an Eisen gegründet. Die Bemerkung dazu von Schindler, dafs die Auflösung des Vitriols, ehe der Zusatz des Auszugs von Galläpfeln oder einer andern gerbestoffhaltigen Substanz erfolge, erst durch Zinkoxyd basisch gemacht werden müsse, bewahrheitet wenigstens die Erfahrung, dafs der Niederschlag des Eisens durch Gerbestoff von freier Säure in Auflösung zurückgehalten werde. Die Nothwendigkeit, die Auflösung wieder zur Trockne abzudampfen, in dem Rückstande die organischen Substanzen durch Glühen zu zerstören, so wie auch die Modificationen des Verfahrens, welche neuerdings Welcker (diese Annal. B. 4 H. 1 p. 84) angegeben hat, und die besonders in der Mitbenutzung von Eiweifs bestehen, (vergl. auch diese Annalen B. 7 H. 1 p. 23 lassen schon die ziemliche Umständlichkeit dieser Methode zur Reinigung des schwefelsauren Zinkoxyds von Eisen in voraus erkennen.

6) Endlich verdient auch das von Martius (Buchners Repert. B. 41 p. 203; Pharm. Centralbl. 1832 Nro. 26 p. 410) angegebene Verfahren einer Erwähnung. Dieses besteht in der vollständigen Sättigung der Vitriolauflösung mit kohlensaurem Zinkoxyde und in nachfolgender Fällung des Eisens mit Schwefelkalilösung. Es ist zu bezweifeln, dafs das Eisen abgeschieden werde, so lange die Flüssigkeit noch sauer reagirt; indem das Zink viel früher, und noch aus ziemlich stark sauer reagirenden Auflösungen schon durch Schwefelwasserstoff zum Theil gefällt wird. Jedenfalls ist sehr darauf zu achten, dafs vor der Fällung des Zinkoxyds keine Spur von Schwefelwasserstoff in der Flüssigkeit zurückbleibe.

Sämmtliche angeführte Methoden beziehen sich nur auf die Reinigung des schwefelsauren Zinkoxydes, da dieses Zink-

salz nicht allein am leichtesten darzustellen ist, sondern auch häufig als Nebenprodukt, z. B. in den Platin-Zündmaschinen abfällt. Jedoch hat man auch hin und wieder, theils um die fremden Metalle aus dem Zink nicht mit aufzulösen, theils um ein weifses Zinkoxyd zu erhalten, nach einander Essigsäure Salpetersäure und Salzsäure zur Auflösung des Zinks vorgeschlagen. In anderer Absicht, nämlich, um die Beimischung von Schwefelsäure in dem gefällten Zinkoxyde gänzlich zu beseitigen, habe ich auch diese Auflösungen auf ihre Tauglichkeit zur Darstellung des Zinkoxyds geprüft.

7) Der Vorschlag von Frank, das Zink in Essigsäure aufzulösen, ist wenig geeignet, in die Praxis eingeführt zu werden. Dagegen war aber zu vermuthen, dafs das aus Bleizucker und metallischem Zink dargestellte essigsaure Zinkoxyd, wenn dasselbe zuvor von seinem etwaigen Rückhalte von Bleioxyd durch Hineinleiten von Schwefelwasserstoff befreiet worden, eine bequeme Anwendung gestatten möchte. Auch hat wirklich das aus solcher Auflösung bereitete Zinkoxyd ein vorzüglich schönes Ansehen, ist aber seines fast unvermeidlichen Gehaltes an Bleioxyd wegen, ganz und gar zu verwerfen. Die Menge des zurückgehaltenen Bleioxyds entspricht der Menge von Schwefelsäure, welche entweder schon im Bleizucker sich befindet, oder gar leicht durch das Wasser oder auf andere Weise bei Darstellungen im Grofsen in die Flüssigkeit gelangt. Die bloſse Berührung der Flüssigkeit mit Zink reicht nicht aus, alles Blei zu entfernen. Durch Schwefelwasserstoff wird nun zwar aus der mit Essigsäure stark angesäuerten Flüssigkeit, aufser reichlich niederfallendem Schwefelzink, meistens noch viel Schwefelblei gefällt, aber nicht mehr, als noch Bleioxyd an Essigsäure gebunden in Auflösung ist. Dagegen bleibt das zufällig an Schwefelsäure gebundene Bleioxyd unangegriffen. Dieses geht daraus hervor, dafs der völlig weifse Niederschlag

Digitized by Google

von Schwefelzink, welchen ein erneuertes Hineinleiten von Schwefelwasserstoff bewirkt, zwar auf Zusatz von Salzsäure oder Salpetersäure mit grauer Färbung der Flüssigkeit, auf Zusatz von Schwefelsäure aber nur mit weifser Trübung von schwefelsaurem Bleioxyd wieder aufgelöst wird. Chlorbaryum weist andererseits die dem Bleioxyde entsprechende Menge von Schwefelsäure in der Flüssigkeit nach, wodurch denn die Erscheinung, dafs eher vielmehr das Zinkoxyd als der letzte Rest von Bleioxyd aus der Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff gefällt wird, ihre, wie es scheint, wahre Deutung erhält.

8) Die Salpetersäure, in hinreichend verdünntem Zustande, eignet sich recht gut zur Auflösung gröfserer Mengen von Zink. Um die Säure jedoch möglichst zu sättigen, und nicht allzuviel Eisen mit in Auflösung zu bekommen, kann man die Flüssigkeit zuletzt mit etwas Zinkblumen digeriren, wodurch das Eisen völlig abgeschieden wird, wenn die Digestion lange genug gewährt hatte. Die mit Wasser verdünnte Auflösung, welche vom basischen Salze gewöhnlich trübe ist, und einen Zusatz von Salpetersäure verlangt, gibt beim Hineinleiten von Schwefelwasserstoffgas erst einen grauen und dann blafsgelben Niederschlag von Schwefelblei, Schwefelcadmium und auch Schwefelzink, da nicht genug freie Säure vorwaltet, die Fällung des letztern ganz zu verhindern. Auch dürfte die Säure nicht sehr stark vorwalten, um das etwa gebildete schwefelsaure Bleioxyd aus der Flüssigkeit mit zu entfernen. Eine anderweitige Behandlung der Flüssigkeit ist nicht erforderlich, sondern man braucht nur, nach Entfernung des Schwefelwasserstoffs durch Kochen zu Anfang der Fällung des Zinkoxyds, den zuerst entstandenen geringen Niederschlag abzusondern, um dadurch einen Rückhalt von Eisenoxyd zu entfernen. Uebrigens kann man auch

Digitized by Google

hier die Reinigung der Auflösung von Eisen durch kohlensaures Natron und Chlor vornehmen.

9) Leichter ist die Darstellung einer reinen Auflösung des Chlorzinks, und vortheilhafter in Ansehung des Preises zugleich, da die gemeine Salzsäure zur Auflösung des Zinks vollkommen tauglich ist. Man verdünnt die Säure mäfsig stark und gieſst sie auf die Quantität von Zink, welche man aufzulösen gedenkt. Wird die Einwirkung der Säure wegen zunehmender Concentration der Flüssigkeit vermindert, so kann man die Auflösung mit etwas überschüssigem Zink eine kurze Zeit hindurch kochen, und auch noch mit demselben stehen lassen. Alle fremden Metalle, welche durch Schwefelwasserstoff aus sauren Auflösungen fällbar sind, werden so aus der Flüssigkeit entfernt, theils durch das Zink, theils durch den Schwefelwasserstoff, welcher sich während des Auflösens des gemeinen Zinks in verdünnter Salzsäure entwickelt. Zu gröfserer Sicherheit kann man die Auflösung, nachdem sie etwas verdünnt, und mit so viel reiner Salzsäure, als zur Aufnahme des niederfallenden basischen Chlorzinks nöthig ist, versetzt worden, mit wenig Schwefelwasserstoff behandeln. Man bekommt hier jedoch meistens nur einen ganz weifsen Niederschlag von etwas Schwefelzink. Ist der freie Schwefelwasserstoff durch Stehenlassen oder Erhitzen der Flüssigkeit entfernt, so reinigt man die Auflösung von Eisen durch Chlorgas, nachdem zuvor durch kohlensaures Natron eine kleine Menge Zinkoxyd gefällt worden ist. Diese Flüssigkeit trübt sich nach der Filtration leicht beim Verdünnen oder Erwärmen von dem in Auflösung befindlichen Chlorzinkoxyd, daher mufs dieselbe mit etwas reiner Salzsäure versetzt werden. Auf diese Weise kann man leicht gröfsere Quantitäten von reinem Chlorzink bereiten, wie auch ein Versuch mit 21 Unz. metallischen Zinks zeigte. Der Ueberschufs von Chlor in den Auflösungen des Zinks

beeinträchtigt die Fällung des Oxyds gar nicht, es ist jedoch bequemer durch Hinstellen der Flüssigkeit an die Luft den gröfsten Theil des Chlors entweichen zu lassen.

§. 2. Gröfsere Schwierigkeiten erheben sich bei der Fällung des Zinkoxyds, wenn die Einmengung von Salzen und Alkalien gänzlich vermieden werden soll. Je weniger das über diesen Punkt Bekannte unter sich in Einklang zu bringen war, desto mehr schienen ins Einzelne gehende Versuche nothwendig, um zu gröfserer Bestimmtheit der Manipulationen zu gelangen. Die meisten Vorschriften der Pharmacopöen und die meisten Angaben der Chemiker und Pharmaceuten, welche diesem Gegenstande ihre Aufmerksamkeit widmeten, stimmen darin mit einander überein, dafs die Auflösung des reinen Zinkvitriols mit kohlensaurem Natron so lange versetzt werden müsse, bis alles Zinkoxyd als kohlensaures Zinkoxyd gefällt worden sey. Der Niederschlag müsse vollständig ausgewaschen, getrocknet und bis zur Entweichung aller Kohlensäure geglüht, das geglühte Oxyd aber in gut schliefsenden Gefäfsen aufbewahrt werden. Man sieht, dafs hier verschiedene Fragen aufgeworfen werden können, die ich aufs neue durch neue Versuche zu beantworten bemüht gewesen bin. Erstlich fragte es sich, ob das schwefelsaure Zinkoxyd das beste Zinksalz und das kohlensaure Natron das beste Fällungsmittel sey; hierauf, ob ein Ueberschufs des Zinksalzes oder des Fällungsmittels Einflufs auf die Reinheit des Oxyds habe; ferner, ob die Fällung in der Wärme oder in der Kälte vorzuziehen sey, theils die Arbeit zu erleichtern, theils ein reineres und sehr lockeres Oxyd zu erzielen; dann, ob die Niederschläge durch die kohlensauren Alkalien in der Kälte und in der Wärme gleiche Zusammensetzung haben, weil vielleicht daraus geschlossen werden könnte, welcher Niederschlag das reinere und leichtere Oxyd gebe; ferner, ob und wie die Niederschläge durch Auswa-

Digitized by Google

schen mit Wasser *vollständig* von anhängender Säure u. Alkali befreiet werden können; ferner, ob ein vollständiges Austrocknen der Niederschläge dem Glühen vorangehen müsse, und ob eine verschiedene Temperatur beim Glühen dem Oxyde abweichende Eigenschaften, namentlich hinsichtlich seiner Farbe und seines Aggregatzustandes, ertheilen könne, und endlich ob ein sehr sorgfältiges Abhalten der Luft von dem Zinkoxyde wirklich so nothwendig sey, wie man herkömmlich zu glauben pflegt. Diese einzelnen Fragen hoffe ich durch Mittheilung der Versuche selbst am besten zu erledigen.

1) Fällung des Zinkoxyds durch kohlensaures Kali. — Dieses Alkali eignet sich schon deshalb nicht zur Fällung des Zinkoxyds, weil dasselbe eine, der auflösenden Wirkung des Wassers widerstehende Verbindung mit dem Zinkoxyd eingeht, ohne dafs jedoch zu sagen wäre, ob die Verbindung nach bestimmten quantitativen Verhältnissen stattfindet. Die Dazwischenkunft einer Säure, vielleicht nicht einmal der Kohlensäure, scheint für die Verbindung nicht erforderlich; denn wenn man Zinkblumen oder anderes von Alkali freies Zinkoxyd mit einfach oder zweifach kohlensaurem Kali kocht, so nimmt dasselbe eine alkalische Reaction an, welche auch durch lange fortgesetztes Auswaschen des Oxyds mit kaltem und heifsem Wasser nicht wieder aufgehoben werden kann. Das kohlensaure Kali ist aber auch darum als Fällungsmittel für das Zinkoxyd untauglich, weil man wohl nicht leicht das reine kohlensaure Kali anwenden möchte, sondern statt desselben die gereinigte Pottasche benutzt, welche bekanntermaafsen niemals rein von kieselsaurem Kali ist. Unvermeidlich mufs hier kieselsaures Zinkoxyd gebildet werden, besonders in der Glühhitze, dessen Kieselerde als gelatinöse Flokken beim Auflösen des Oxyds in Salpetersäure gröfstentheils abgeschieden wird.

2) Fällung des Zinkoxyds mit kohlensaurem Natron in der Wärme. — Das Natron verbindet sich, wie das Kali, mit dem Zinkoxyde, jedoch weniger leicht und weniger innig. Werden Zinkblumen mehrere Stunden hindurch mit kohlensaurem Natron gekocht, so nehmen sie wohl eine alkalische Reaction an, allein durch ein recht anhaltendes Auswaschen derselben mit heifsem Wasser kann das Alkali bis auf eine kaum merkliche Spur wieder fortgeschafft werden. Fügt man der ziemlich concentrirten Auflösung des kohlensauren Natrons noch schwefelsaures Natron bei, so wird während langen Kochens nicht allein Natron, sondern auch eine geringe Menge von Schwefelsäure von dem Zinkoxyd aufgenommen und mit Energie zurückgehalten. Ein so behandeltes, aber gut ausgesüfstes Oxyd wird auch durch Glühen, besonders durch heftiges, merklich bräunlich gelb gefärbt und dichter. Die Färbung kann man indessen auch zum Theil auf Rechnung des Eisenoxyds setzen, welches in dem durch Brennen dargestellten Zinkoxyd, wie gewöhnlich, so auch hier enthalten war.

Kann nun, diesen mehrmals wiederholten Versuchen zufolge, das Zinkoxyd der kochenden Auflösung von kohlensaurem und schwefelsaurem Natron etwas Natron und Schwefelsäure entziehen, so mufs sich auch von beiden ein Rückhalt in dem, durch überschüssiges kohlensaures Natron in der Wärme gefällten Zinkoxyde befinden. Es gelang mir auch wirklich nicht, durch sehr langes und sorgfältiges Auswaschen des Niederschlages ein Zinkoxyd darzustellen, das auf nasses Curcumapapier gelegt, dasselbe nicht noch merklich gebräunt, und dessen Auflösung in Salzsäure nicht noch eine namhafte Trübung mit Chlorbaryum gegeben hätte. Es fügte sich auch, dafs ich gleichzeitig ein sogenanntes Zincum oxydatum album purum aus einer sehr ausgezeichneten chemischen Fabrik prüfen konnte. Das im Aeufsern dem

meinigen wenig nachstehende Oxyd zeigte ebenfalls eine alkalische Reaction, aber eine viel stärkere, und enthielt auch etwas Schwefelsäure. Aufserdem fand sich in beiden Oxyden eine geringe Menge Kalk, obgleich das selbst bereitete Oxyd theils mit destillirtem, theils mit Regenwasser ohne Zweifel besser hatte ausgesüfst werden können.

Wenn nun, wie es scheint, die Methode der Fällung des Zinkoxyds in der Wärme zwar sehr häufig angewendet wird, aber nicht tadelfrei ist: so schien es möglich, dieselbe dadurch zu verbessern, dafs man das Oxyd von diesen Beimengungen durch Anwendung schwacher Säure befreite. Es wurde daher das gefällte und gut ausgewaschene kohlensaure Zinkoxyd in Wasser suspendirt und in die Flüssigkeit zwölf Stunden lang, durch Gährung des Zuckers entwickelte Kohlensäure geleitet. Obgleich die Flüssigkeit sauer reagirte, so zeigte dennoch das Oxyd nach dem Aussüfsen und Glühen eine, wenn auch geringe, alkalische Reaction, und keine Verringerung des Gehaltes an Schwefelsäure. Das Oxyd erschien übrigens weifs, war aber nicht ganz locker. Nicht viel besser fiel das Resultat aus, als das durch Glühen desselben kohlensauren Salzes gewonnene Oxyd mit Wasser und einigen Tropfen Salpetersäure ziemlich lange bei mäfsiger Wärme digerirt, und mit schwach saurem Wasser ausgewaschen worden war. Das wieder geglühte Oxyd war dichter und hart geworden, enthielt zwar keine Schwefelsäure, dagegen aber noch ein wenig Alkali. Aus diesen Versuchen geht denn auch hervor, dafs das Natron, wenigstens in dem geglühten Oxyde, nicht mehr an Kohlensäure, sondern an Zinkoxyd selbst gebunden ist. Die Bemerkung von Schindler, dafs das Zinkoxydkali von Wasser aufgelöst werde, und durch Aufnahme von Kohlensäure aus der Luft seine alkalische Reaction verliere, kann auf jenen Rückhalt

Digitized by Google

von Natron in dem in der Wärme gefällten Zinkoxyd ihre volle Anwendung nicht finden.

Uebrigens wird die Fällung am besten so vorgenommen, dafs man zu der etwa $^1/_{20}$ ihres Gewichtes Zinkvitriol enthaltenden, in einer Porcellanschale bis zum Kochen erhitzten Auflösung unter Umrühren kohlensaures Natron bis zur entschieden alkalischen Reaction hinzufügt, und die Flüssigkeit alsdann nur noch ein wenig kocht. Unter Entweichen der meisten Kohlensäure senkt sich der Niederschlag leicht, und durch Uebergiefsen desselben mit Wasser kann derselbe schon in der Schale etwas ausgewaschen werden. Schindler hält für besser, die Auflösung des kohlensauren Natrons in einem kupfernen Kessel zu erwärmen, und demselben dann die erwärmte Auflösung des Zinkvitriols hinzuzusetzen, so dafs noch etwas von dem Fällungsmittel überschüssig bleibt. Der Angabe Schindlers (Magazin für Pharmac. Band 36 S. 78 ff.) gemäfs bildet sich beim Kochen der Flüssigkeit weder basisches schwefelsaures Zinkoxyd, noch nimmt das Zinkoxyd Natron auf, was aber meine Versuche nicht bestätigen. Indessen ist es völlig richtig, dafs, wenn ein Ueberschufs von kohlensaurem Natron, wie Berzelius empfiehlt, angewendet wird, das Erhitzen der Flüssigkeit nicht unterlassen werden darf, weil man sonst ein an Natron und Schwefelsäure viel reicheres und gänzlich unbrauchbares Oxyd bekommt. Das Auswaschen des Niederschlags auf gewöhnliche Weise ist eine nicht geringe Schwierigkeit, die aber gänzlich vermieden wird, wenn man den Niederschlag in kleinen Portionen auf ein Seihetuch von Leinewand legt und denselben nach Zusammenschlagen des Tuches mit der Hand gelinde auspreſst, ganz so, wie die Pflanzenauszüge colirt zu werden pflegen. Die Leinwand läfst so gut wie gar nichts von dem Niederschlage hindurchgehen. Wird das ausgepreſste kohlensaure Zinkoxyd 3 bis 4 Mal mit frischem Was-

ser übergossen, und zugleich in einer Reibschale oder mit der Hand möglichst fein wieder zertheilt, und jedesmal nicht allzustark ausgepreſst, wodurch der Niederschlag sehr fest zusammenballen würde: so ist in kürzester Zeit das Auswaschen desselben so vollständig beendigt, als es überhaupt zu erreichen möglich ist. Fast unentbehrlich scheint mir diese Art des Auswaschens aber bei den in der Kälte dargestellten, sehr voluminösen Niederschlägen des kohlensauren Zinkoxyds. Nach völligem Austrocknen bei etwa 20° Wärme erscheint das kohlensaure Zinkoxyd ziemlich compact, liefert aber in mäſsig starker Rothglühhitze ein lockeres, weiſses, nur einen schwachen Stich ins Citronengelbe zeigendes Oxyd. Viel dichter wird dasselbe aber, wenn das kohlensaure Salz allzustark ausgepreſst und vor dem Glühen nicht, so weit es angeht, vollkommen ausgetrocknet ist. Dieses Oxyd ist auch, wenn man den geringen Rückhalt von Natron und Schwefelsäure, so wie auch eine Spur von Kalk, wie bisher, nicht berücksichtigt, ganz tadellos. Setzt man das Oxyd einem heftigen Glühfeuer aus, so vermindert sich seine Lockerheit nur in sehr geringem Grade. Und daraus ergibt sich auch, daſs es einem reinen Zinkoxyde nicht wesentlich schade, wenn, was freilich unnütz ist, auch die Glühhitze bis zu dem Grade verstärkt würde, welchen wir in unsern gewöhnlichen Glühöfen hervorzubringen im Stande sind.

Da aber jenen Rückhalt von Alkali und Säure gänzlich zu beseitigen gerade der Zweck dieser Versuche war, so wurde die nach oben angegebener Weise gereinigte Auflösung des Chlorzinks zur Fällung des kohlensauren Zinkoxyds ganz auf dieselbe Weise angewendet. Das erhaltene Zinkoxyd war auch in der That sehr locker, und von weiſser, ein wenig ins Grünlichgraue sich hinneigender Farbe; allein dasselbe zeigte ebenfalls eine schwach alkalische Reaction, so wie auch einen geringen Rückhalt von Chlor.

Um endlich genaue Kenntnifs zu bekommen von der Zusammensetzung des in der Wärme gefällten kohlensauren Zinkoxyds, und des daraus bereiteten Zinkoxyds wurden noch mehrere analytische Untersuchungen vorgenommen, welche zur Vermeidung von Wiederholung und zur bessern Uebersicht weiterhin, zugleich mit andern ähnlichen Untersuchungen, angegeben werden sollen.

3) Fällung des Zinkoxyds durch kohlensaures Ammoniak in der Wärme. — Von dem Fällungsmittel wurde der erhitzten Auflösung des schwefelsauren Zinkoxyds so viel hinzugefügt, als zur Fällung des Oxyds ausreichte. Der Niederschlag gab im gut ausgewaschenen und getrockneten Zustande durch Glühen ein zwar weifses, aber doch etwas dichtes Oxyd, in welchem sich eine nicht ganz unbedeutende Menge Schwefelsäure nachweisen liefs. Auf nasses Curcumapapier äufserte dasselbe eine kaum wahrnehmbare alkalische Reaction, die man dem Oxyde selbst zuschreiben mufs.

4) Fällung des Zinkoxyds durch kohlensaures Natron in der Kälte. — Nach den angeführten Versuchen scheint es also nicht möglich, durch Fällung des Oxyds in der Wärme ein von Alkali und Säure ganz freies Zinkoxyd darstellen zu können. Dem Anrathen von Berzelius gemäfs einen Ueberschufs von Alkali bei der Fällung in der Kälte anzuwenden, um die Bildung von basischem schwefelsaurem Zinkoxyd zu vermeiden, konnte man jedoch hoffen, zu einem bessern Resultate zu gelangen. Es wurde daher eine Zinkvitriolauflösung mit kohlensaurem Natron bis zur deutlichen alkalischen Reaction versetzt. Der Niederschlag war aber sehr schleimig, liefs sich auch nur sehr schwierig einigermafsen gut aussüfsen, wurde beim Trocknen sehr hart, und gab durch Glühen ein hartes, körniges, mit Natron und Schwefelsäure stark verunreinigtes Oxyd. In kalter Salpetersäure löste sich dasselbe nur langsam auf, und trat, auch nach-

Digitized by Google

dem es zerrieben worden, zwar an Wasser viel Natron, aber *kein* Zinkoxydnatron ab. Auch nach lange anhaltendem Auswaschen blieb das Oxyd körnig, und zeigte fortwährend eine, obgleich nur schwache alkalische Reaction.

Dagegen fiel das Resultat sehr günstig aus, als der Ueberschufs des kohlensauren Natrons beim Fällen des Oxyds sorgfältig vermieden wurde. Nachdem mehrere Versuche dieser Art vorgenommen worden, ergab sich folgendes Verfahren als das zweckmäfsigste, daher dasselbe auch jetzt vorzugsweise von uns befolgt wird. Die gereinigte Zinkvitriollösung wird so weit mit Wasser verdünnt, dafs der durch kohlensaures Natron bewirkte Niederschlag die Flüssigkeit nicht verdickt, sondern noch Flüssiges absondern läfst. Eine stärkere Verdünnung schadet dagegen nichts, sondern ist selbst vortheilhaft. Hierauf wird so viel von aufgelöstem kohlensaurem Natron unter beständigem Umrühren hinzugefügt, bis die Flüssigkeit vollkommen neutral reagirt, und das Curcumapapier erst beim Trocknen an der Luft braun wird, zum Beweise der Gegenwart von zweifach kohlensaurem Natron in der Flüssigkeit. Das krystallinisch erscheinende basische kohlensaure Zinkoxyd sondert sich schnell ab, und kann auf einem leinenen Seihetuche durch Ausdrücken mit den Händen leicht und schnell ausgewaschen werden. Die Flüssigkeit enthält nur noch unbedeutende Mengen von Zinkoxyd, und gibt daher mit schwefelwasserstoffsaurem Ammoniak nur einen geringen Niederschlag. Dieses basische kohlensaure Zinkoxyd ist, wie die unten angeführten Versuche wahrscheinlich machen, durch seinen Gehalt an Kohlensäure zwar verschieden von dem in der Wärme gefällten, nach dem Auswaschen und starkem Auspressen ist es aber ganz wie dieses, *drittel kohlensaures* Zinkoxyd. Nach dem Trocknen bei etwa 20° C. erscheint das Salz locker, und liefert durch Glühen bei mäfsiger Rothglühhitze ein ungemein

Digitized by Google

lockeres Oxyd, das eine weifse, sehr schwach ins Gelbliche sich ziehende Farbe besitzt, eine kaum merkliche alkalische Reaction auf nasses Curcumapapier ausübt, und eine höchst geringe Menge von Schwefelsäure und kaum merkbare Spuren von Kalk enthält.

Hiernach hätte man freilich jede weiteren Versuche zur Darstellung eines reinen Zinkoxyds sparen können; indessen konnte doch vielleicht die Benutzung anderer Säuren auch die geringe Verunreinigung mit Schwefelsäure, wenn man sie noch als solche ansehen wollte, ebenfalls vermeiden.

Bei Anwendung des essigsauren Zinkoxyds, das aus essigsaurem Bleioxyd dargestellt worden, wurde auch wirklich ein eben so lockeres Oxyd von weifser, schwach ins Gelbliche spielender Farbe erhalten. Dasselbe reagirte nur schwach alkalisch, was von einer kleinen Menge nicht völlig ausgewaschenen essigsauren Natrons herrühren mochte, und die Spuren von Schwefelsäure welche sich darin fanden, waren entweder von dem gewöhnlichen kohlensauren Natron hineingebracht, oder sie waren an Bleioxyd gebunden, von welchem, wie oben bemerkt worden, die Auflösung durch Schwefelwasserstoff nicht befreiet werden kann, und die auch in dem Zinkoxyde wieder angetroffen wurden. Eine mit Schwefelwasserstoff und mit Chlor gereinigte Auflösung des Chlorzinks diente hierauf zur Fällung des Zinkoxyds in der Kälte mit eben ausreichendem kohlensaurem Natron. Das voluminöse, krystallinisch erscheinende, basische kohlensaure Zinkoxyd gab nach dem Trocknen und Glühen ein sehr lockeres Oxyd, das aber nicht ganz so weifs war als das aus der schwefelsauren oder salpetersauren Auflösung herrührende. Uebrigens aber reagirte dasselbe nicht alkalisch, enthielt nur Spuren von Chlor und keine Schwefelsäure. Als Ursache der, übrigens sehr geringen, gelblichen Färbung möchte man einen anfänglichen Rückhalt von Chlor

ansehen, zumal, da bei Anwendung von kohlensaurem Ammoniak dieselbe Flüssigkeit ein völlig weifses, sehr lockeres und ganz reines Oxyd lieferte.

Endlich wurde nun auch noch aus salpetersaurem Zinkoxyd zu dessen Reinigung, wie oben angeführt wurde, blos Schwefelwasserstoff, aber kein Chlor benutzt worden, das Zinkoxyd in der Kälte mit eben ausreichendem kohlensaurem Natron niedergeschlagen. Der voluminöse Niederschlag war nach dem Trocknen sehr locker und hinterliefs nach dem Glühen ein sehr lockeres und leichtes Oxyd von weifser, schwach ins Gelbliche geneigter Farbe. Dasselbe zeigte eine kaum wahrnehmbare alkalische Reaction, und enthielt weder Schwefelsäure noch eine andere Säure.

Da Schindlers Annahme zufolge, ein fremdes, bis jetzt noch nicht isolirtes Metalloxyd die gelbliche Farbe des Zinkoxyds bewirkt, so wurde, da dasselbe nur durch einfach kohlensaures Alkali vorzugsweise fällbar seyn soll, die durch das Seihetuch gegossene, und nur noch schwach trübe Flüssigkeit von der Fällung des Zinkoxyds erhitzt, wodurch dann noch, ohne dafs die Flüssigkeit merklich alkalisch wurde, ein ganz geringer Niederschlag entstand. Nach dem Glühen desselben hinterblieb ein lockeres Oxyd von weifser, jedoch etwas mehr ins Gelbliche geneigter Farbe, als bei dem in der Kälte gefällten Oxyde. Die Ursache der Färbung hätte man um so eher wohl einer fremden Beimengung zuschreiben mögen, als nur Spuren von Schwefelsäure, Natron und Kalk in dem Oxyde nachgewiesen werden konnten. Bis ein gelb färbendes Metalloxyd nachgewiesen seyn wird, mufs man aber den Grund dieser gelblichen Färbung in der verschiedenen Entstehungsweise des Niederschlages suchen.

6) Fällung des Zinkoxyds durch kohlensaures Ammoniak in der Kälte. — Obgleich die angeführten Versuche überzeugend darthun, dafs die Fällung des Oxyds in der Kälte

Digitized by Google

mit eben ausreichendem kohlensaurem Natron, also eigentlich mit zweifach kohlensaurem Natron, ein sehr lockeres und reines Oxyd liefert und daher besondere Empfehlung verdient: so schien es doch noch von Werth, zu untersuchen, ob nicht durch Anwendung von kohlensaurem Ammoniak als Fällungsmittel ein, auch von den erwähnten geringfügigen Beimengungen reines Oxyd dargestellt werden könnte. Der Erfolg war auch vollkommen befriedigend, und es leidet keinen Zweifel, dafs, wenn das bisher übliche Verfahren zur Darstellung des Zinkoxyds hiernach modificirt wird, ein allen Anforderungen vollkommen genügendes, vorzügliches Präparat dargestellt werden kann.

Die Fällungen wurden übrigens mit denselben schwefelsauren, essigsauren, salzsauren und salpetersauren Auflösungen, welche vorhin benutzt worden, angestellt. Waren die Flüssigkeiten stark sauer, so wurde zur Abkürzung der Arbeit der gröfste Theil der freien Säure zuerst mit Aetzammoniak gesättigt, und hierauf bis zur *völligen Neutralität* der Flüssigkeit kohlensaures Ammoniak hinzugefügt. Augenscheinlich war die Entwickelung von Kohlensäure hier stärker, als bei Anwendung von kohlensaurem Natron, während das niederfallende kohlensaure Zinkoxyd eben so voluminös und krystallinisch erschien, wie bei Benutzung jenes Fällungsmittels. Nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser auf dem leinenen Seihetuche, nach dem Trocknen und Glühen war das Zinkoxyd aus allen vier Auflösungen fast ganz dasselbe.

Das aus der schwefelsauren Auflösung erhaltene kohlensaure Zinkoxyd steht der kohlensauren Magnesia in der weifsen Farbe und Lockerheit kaum nach. Das Oxyd selbst ist ungemein locker, weifs, kaum mit einem Stich ins Gelbliche, reagirt ganz unmerklich alkalisch, und nur höchst geringe Spuren von Schwefelsäure können als die einzige Verunreinigung desselben gelten.

Digitized by Google

Das Oxyd aus der essigsauren Auflösung fand ich ebenfalls sehr locker, es reagirte unmerklich alkalisch und war ganz weifs mit einem schwachen Stich ins Gelbliche. Seines Rückhaltes von Bleioxyd wegen ist dasselbe aber ganz verwerflich.

Das aus einer salpetersauren Auflösung, welche zuvor auch mit Chlor behandelt worden, gewonnene Oxyd erschien nach dem Glühen ebenfalls weifs, war aber nicht sehr locker, weil wahrscheinlich ein Rückhalt von salpetersaurem Ammoniak beim Glühen des Oxyds sich zersetzte und das Oxyd verdichtete. Uebrigens enthielt dasselbe kaum Spuren von Schwefelsäure und Chlor, und gleich den übrigen durch Fällung gewonnenen Arten des Zinkoxyds, keine Spur von Bleioxyd.

Aus der salzsauren Auflösung wurde in mehreren Versuchen das lockerste, weifseste, kaum einen Stich ins Gelbliche zeigende Oxyd erhalten. Die kaum wahrnehmbare alkalische Reaction auf nasses Curcumapapier mufs als eine Eigenthümlichkeit dieses sehr fein zertheilten Oxyds betrachtet werden. Nur Spuren von Chlor und kaum merkliche von Schwefelsäure konnten darin nachgewiesen werden. Dieses Oxyd mufs als das vorzüglichere angesehen werden, da es an Lockerheit nicht allein alles übrige durch Fällung gewonnene Zinkoxyd übertrifft, sondern auch bei weitem das durch Calcination des Zinks dargestellte. Die Anwendung von Salzsäure, die nur gemeine seyn kann, und von kohlensaurem Ammoniak vertheuert das Oxyd etwas, was aber, wenigstens bei dem geringen Bedarf des Zinkoxyds zum innern Gebrauche, gar nicht in Betracht kommt.

Die Fortsetzung, die Analysen des kohlensauren Zinkoxyds enthaltend, wird im nächsten Bande der Annal. folgen.

Digitized by Google

Ueber Ferrum carbonicum

vom

Apotheker Wilkens in Bremen.

Eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul in 3 Th. Wasser wird in einem eisernen Kessel zum Sieden gebracht, mit etwas überschüssigem kohlensaurem Natrum gefällt, und so lange gekocht, bis der anfangs gallertartige Niederschlag pulverförmig geworden ist. Das Ganze wird auf einen leinenen Beutel gegossen und der an den Seiten durch das Ablaufen der Flüssigkeit mit der Luft in Berührung kommende Niederschlag anfangs mit einem eisernen Spatel abgekratzt, und so viel wie möglich unter der Flüssigkeit gehalten. Nachdem die Salzlauge gut abgelaufen, wird die sich auf der Oberfläche gebildet habende dünne Oxydlage abgenommen, das übrige kohlensaure Eisenoxydul in eine Realsche Presse gegeben und mit destillirtem Wasser so lange ausgesüfst, bis salpetersaurer Baryt in dem durchgelaufenen keine Trübung hervorbringt. *) (Dies währt gewöhnlich lange. Einmal waren 14 Tage und 13 Pfund Wasser zu circa ¾ Pf. kohlensaurem Eisenoxydul nöthig, ein andermal 8 Tage und 20 Pf. Wasser.) Hierauf wird der Niederschlag rasch in einen papiernen Beutel, dieser wieder in eine angefeuchtete Blase gegeben und fest zugebunden. Das Ganze wird in einem 50 bis 70° Celsius warmen Orte aufgehängt und so lange in dieser Temperatur gelassen, bis kein Gewichtsverlust mehr stattfindet.

---

*) Zum Aussüfsen der meisten Niederschläge eignet sich die Realsche Presse ganz vorzüglich. Die Niederschläge sind gegen Staub geschützt; auch gebraucht man bedeutend weniger destillirtes Wasser.

Ein auf diese Weise dargestelltes kohlensaures Eisenoxydul enthielt 24,23 Proc. Kohlensäure, besafs eine graue Farbe; bei abgehaltener Luft geglüht hinterliefs es ein schwarzes, etwas ins Bläuliche spielendes Pulver, welches vom Magnete angezogen wurde. Dies Eisenoxydul warm an die Luft gebracht ging gleich in rothes Oxyd über; liefs man es aber vorher erkalten, so konnte es Monate lang der Luft ausgesetzt werden, ohne eine sichtbare Veränderung zu erleiden.

Das *scharf getrocknete* kohlensaure Eisenoxydul verliert an der Luft sehr langsam seine Kohlensäure. Nach 14 Tagen hatte es nur anderthalb Procent verloren. Auch mit Wasser angefeuchtet zersetzt es sich langsam. Erst nach 4 Tagen, nachdem es abwechselnd angefeuchtet und auf dem Wasserbade zur Trockne verdunstet worden, hatte es seine Kohlensäure verloren. Nimmt man das kohlensaure Eisenoxydul aber zu früh aus der Blase, so dafs es nur scheinbar trocken ist, so zersetzt es sich beim Zerreiben augenblicklich unter bedeutender Wärmeentwicklung.

An einem Orte, wo die Temperatur am Tage 50 bis 70° C. ist, hatte ich eine Blase 14 Tage hängen lassen. Das kohlensaure Eisenoxydul schien mir ganz trocken zu seyn, zersetzte sich aber augenblicklich beim Zerreiben; eine andere Portion, 5 Wochen einer solchen Temper. ausgesetzt, gab in 14 Tagen nur 1½ Proc. Kohlensäure ab, wie oben schon bemerkt worden. Da das kohlensaure Eisenoxydul bei 17° den letzten Antheil Wasser sehr langsam abgibt, so ist es wahrscheinlich zweckmäfsiger, es zuletzt bis zu 100° zu erwärmen.

Zur Darstellung des Aethiops mart. eignet sich das kohlensaure Eisenoxydul recht gut. Man glüht es in einem Tiegel unter Kohlenpulver, nimmt es nach völligem Erkalten heraus und befreit es durch Aussüfsen mit destillirtem Was-

ser von einer Spur kohlensaurem und schwefelsaurem Natrum, welche es stets enthält. *)

Bereitung des Knallquecksilbers.

Herr C. G. del Bue theilt in der Gazetta eclectica di Farmacia, Ver. 1833 231 folgende Nachricht hierüber mit. Vor einiger Zeit hatte ich Gelegenheit, mit unserm würdigen Freunde, Apotheker Carlo Cremascoli mich zu unterhalten und unter andern auch zu erfahren, dafs er eher wie jeder andere die Umwandlung des ätherischen Kirschlorbeeröls in Benzoesäure mittelst der Wirkung des Sauerstoffs

*) Bei einem Versuche im Kleinen, in einem gläsernen Gefäfse angestellt, erhielt man anfangs mit kohlensaurem Natron einen weifslichen Niederschlag, der aber bei überschüssig zugesetztem kohlensaurem Natron schnell in Grauschwarz überging. Man erhitzte und leitete die sich entwickelnden Dämpfe in Kalkwasser; dieses trübte sich schnell und selbst nach 4stündigem Kochen entwickelte sich immer noch Kohlensäure. Die leichte Zerlegbarkeit des künstlichen kohlensauren Eisenoxyduls ergibt sich auch aus diesen Versuchen und es möchte immer höchst schwierig seyn, ein stets gleichförmiges Produkt zu erhalten. Doppelt- oder anderthalb-kohlensaure Alkalien sind aber den einfach sauren vorzuziehen. Man verfährt zweckmäfsig nach Doebereiner (dessen Handbuch der pharmaceutischen Chemie 1831 S. 620). Indessen hält sich auch das aufs sorgfältigste dargestellte Salz nicht und verliert nach und nach seine Kohlensäure. Ich sehe darum nicht ein, warum man sich bemüht ein so unsicheres Mittel darzustellen, zumal therapeutische Versuche über seine Wirksamkeit ganz fehlen. Denn das sogenannte *Ferrum carbonicum* der Neueren ist nichts anderes als unser *Crocus Martis aperitivus*, oder Eisenoxydhydrat, mit wenig kohlensaurem Eisenoxydul. (Vergl. auch Magazin für Pharmacie Bd. 34 S. 35 ff.) Gr.

der Luft beobachtet habe u. s. w. Das Verfahren, nach welchem derselbe knallsaures Quecksilber darstellt, ist folgendes mit den Gewichtsverhältnissen:

In eine hinreichend geräumige Flasche gibt man 6 Unzen reine Salpetersäure von 34° B. bei 10° R. und 4 Drachmen gereinigtes Quecksilber und hält sie eine Minute in kochendes Wasser; nach erfolgter Auflösung bringt man die Flasche an einen Ort von ungefähr + 10° R. Temper., und wenn die Flüssigkeit erkaltet ist, vermischt man sie mit 4 Unzen Alkohol von 36° B. bei + 10° R. Man taucht die Flasche dann wieder in kochendes Wasser, und nimmt sie nach 2 bis 3 Minuten heraus, oder wenn dicke weiſse Dämpfe anfangen sich zu bilden. Die Reaction ist dann höchst unbedeutend, man bringt die Flasche an einen kühlen Ort, läſst sie mehre Stunden lang stehen, sammelt darauf den krystallinischen Niederschlag auf ein Filter von Papier, mischt ihn mit einer kleinen Menge Wasser, trocknet unter Fliefspapier, fern von Berührung des Lichtes, und bewahrt in einer hölzernen Schachtel auf. Die Menge des Produkts beträgt 5 Drachmen. *)

Ueber verschiedene Amalgame

von

C. Klauer in Mühlhausen.

Briefauszug.

Als ich vor Kurzem zur Darstellung des von Berzelius hypothetisch angenommenen Ammonium-Metalls, Kalium-

*) Vergl. hiermit die Vorschrift von Liebig in meinem Handbuch der Pharmacie Bd. I 4te Auflage. Gr.

Amalgam auf ein Stückchen Salmiak brachte, und die Bildung des neuen Körpers bewunderte, kam ich auf den Gedanken, auch andere Salze in dieser Beziehung zu untersuchen, ob vielleicht auch das Kalium hier eben so schnell zersetzend wirke. In einem ziemlich grofsen krystallnen Alaun bohrte ich ein Loch und legte darin eine kleine Kugel von Kalium-Amalgam. Augenblicklich bemerkte ich eine starke Reaction; die Kugel gerieth in fortwährende rotirende Bewegung, was wohl fast ½ Stunde dauerte. Nach Aufhören der Einwirkung sah ich, dafs das Quecksilber fast noch dickflüssiger wie vorher aussah und ein neues Amalgam sich gebildet hatte. Ich nahm es heraus, und fand bei der Untersuchung einen nicht unbedeutenden Gehalt an Thonerde.

Auf ähnliche Art zersetzte ich nun schwefelsaure Magnesia, schwefelsaures Kupfer, schwefelsaures Eisen. Bei allen Salzen waren die Erscheinungen dieselben. Das Kaliumamalgam zersetzte jedesmal einen Theil des Salzes, und das ausgeschiedene Metall trat mit dem frei gewordenen Quecksilber zu einem neuen Amalgam zusammen. Vortheilhafter ist es bei diesen Versuchen des Natrium-Amalgams sich zu bedienen.

Ueberraschend war mir besonders die Bildung des *Eisenamalgams.* Die Schwierigkeiten, welche sich bei der Bereitung des Eisenamalgams darbieten, sind bekannt. Mir ist es vollkommen gelungen, auf oben bemerkte Versuche bauend, auf die leichteste Art in wenig Minuten ein schönes Eisenamalgam darzustellen.

Ich bereitete mir eine concentrirte Lösung von reinem schwefelsaurem Eisen, und schüttelte darin ein aus Natrium und Quecksilber frisch bereitetes Amalgam. Nach wenigen Augenblicken hatte sich das neu gebildete Amalgam am Boden als eine dicke, flüssige, silberglänzende Masse abgelagert, die früher grüne Auflösung war in eine helle Flüssigkeit verwandelt, worin gelbe Flocken von Eisenoxyd herumschwam-

men, das durch etwas beim Amalgame befindliches Natriumoxyd abgeschieden war.

Das Eisenamalgam ist silberweifs, zähe, dickflüssig und läfst sich in kleine Kügelchen zerdrücken. Legt man sie auf Papier und hält einen Magnet darüber, so folgen sie demselben sehr leicht nach allen Richtungen, was wohl der deutlichste Beweis ist, dafs wirklich Eisen im Amalgam sich befindet. Uebrigens habe ich mich auch von der bestimmten Gegenwart des Eisens auf chemischem Wege vollkommen überzeugt. An der Luft zersetzt sich das Amalgam bald und die Oberfläche überzieht sich mit einer gelben Oxydhaut.

Auf ähnliche Art lassen sich aus allen Salzen, die eine metallische Basis haben, die Grundlagen mit dem Quecksilber auf die leichteste Art in wenig Minuten darzustellen. So habe ich aus dem salzsauren Baryt Baryum-Amalgam, aus dem salzsauren Kalk Calcium-Amalgam u. s. w. dargestellt.

Aus dem Magnium-Amalgam, welches ich durch Zersetzung der schwefelsauren Magnesia-Auflösung bereitete, liefs sich durch Destillation das Magnium metallisch darstellen.

Robiquet's Verfahren zur Darstellung von künstlichem Ultramarin.

Nach folgender Methode erhält man auf eine wohlfeile Weise Ultramarin. 1 Kaolin, 1 ½ Schwefel und 1 ½ trocknes reines basisch kohlensaures Natron werden vermengt und in einer lutirten Retorte von Steingut allmälig bis zum Aufhören der Dämpfe erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Retorte zerschlagen und man findet im Innern derselben eine grüne schwammige Masse, die aus der Luft Feuchtigkeit absorbirt, und in dem Maafse, wie dieses geschieht, nach und

nach lasurblau wird Durch Auslaugen mit Wasser löst sich der überschüssige Schwefel auf, und ein Pulver bleibt ungelöst zurück, welches die schönste lasurblaue Farbe besitzt. Das Auslaugen mit Wasser wird so oft wiederholt, bis es sich völlig klar zeigt, und das hierauf getrocknete Pulver nochmals zum Rothglühen erhitzt, um den überschüssigen Schwefel auszutreiben.

Das auf diese Weise erhaltene Ultramarin besitzt eine sehr angenehme lasurblaue Farbe, die zwar nicht so dunkel und glänzend ist, wie Herrn Guimet's Ultramarin, vielleicht aber gerade deshalb in manchen Fällen ihre Vorzüge haben dürfte.

Der Glanz und purpurrothe Stich des Guimetschen Ultramarins, die beim natürlichen Ultramarin nicht so hervortreten, rühren vielleicht von den beim Raffiniren verwendeten Körpern her. Beim Erhitzen verliert es nämlich den Stich ins Purpurrothe, und geschieht das Erhitzen in einer Röhre, so bemerkt man einige ölige Streifen abfliefsen, die nur von organischen Substanzen herrühren können.

Ueber Inulin

von

L. Clamor Marquart in Bonn.

§. 1.

Bei Bereitung des Inulins aus den Knollen *) der Georgina variabilis Willd. boten sich einige Umstände dar, wel-

*) Die sogenannten Knollen der Georgina sind keine eigentlichen Knollen, sondern eine radix fasciculata incrassata; der erste Ausdruck ward der allgemeinen Verständlichkeit wegen beibehalten.

che, vielleicht der Mittheilung nicht ganz unwerth, in diesen Blättern einen Platz finden mögen. Die nächste Veranlassung zu unserer Arbeit war ein Aufsatz des Herrn Prof. Liebig in diesen Annalen, Band II S. 235. Wenn unsere Resultate theilweise von denen jenes allgemein geehrten Mannes abweichen, so nehmen wir um so weniger Anstand diese hier mitzutheilen, als derselbe schon in jenem Aufsatze auf die, durch das Alter bedingte, grofse Verschiedenheit der Georginenknollen aufmerksam machte.

§. 2

Der erste Versuch zu dem 5o Unzen *ältere* und *jüngere*, im Herbst gesammelte, geschälte und gewaschene Georginenknollen, in einem Marmormörser zerstofsen, der Brei mit zehn Quart Regenwasser gemischt und auf ein Haarsieb gebracht wurde, schlug völlig fehl. Die durchgelaufene Flüssigkeit war wenig gefärbt, opalisirend und setzte 1 ½ Unzen eines rothen faserigen Pulvers ab. Die von diesem getrennte Flüssigkeit zum Sieden erhitzt, schied wenig Eiweifsstoff ab und ward noch warm durch Flanell geseihet. Nach dem Erkalten liefs sie eine geringe Menge eines hellbräunlichen zarten Pulvers theilweise fallen, welches samt dem noch in der Flasche suspendirten auf einem Filter gesammelt, nach dem Trocknen eine braune fast hornartige Masse darstellte und sich wie unreines Inulin verhielt.

§. 3.

Andere 2 Pf. Knollen wurden geschält und ganz so behandelt, wie Herr Prof. Liebig angibt. Nach dem Kneten und Waschen des Breis auf einem Haarsiebe bis zur Erschöpfung hatte derselbe 75 Proc. verloren. Die milchige Flüssigkeit stand bei 6° R. vergebens einige Zeit zum Absetzen, wobei die reine milchweifse Farbe mehr ins Schmutzige überging. Einen Theil derselben kochten wir daher auf und erhielten aus der jetzt klar filtrirten Flüssigkeit erst nach

Digitized by Google

einiger Zeit einen blendend weifsen, nachher zu erwähnenden Niederschlag. — Vermischen des noch nicht gekochten Inulinbreies mit gleichen Theilen Alkohol half eben so wenig zum Trennen des Inulins als Verdünnen mit Wasser und um es im nicht veränderten Zustande haben zu wollen, mufsten wir zur langwierigen Operation des Filtrirens schreiten, setzten aber zugleich einen andern Theil der milchigen Flüssigkeit einer Kälte von einigen Graden aus. Die völlig gefrorne Masse brachten wir nachher in eine warme Stube und fanden nach dem Aufthauen das Inulin völlig abgesetzt. Es läfst sich dann leicht auf einem Filter sammeln, mufs aber immer zum Abwaschen, noch im feuchten Zustande vom Filter genommen, mit reinem Wasser angerieben und diese Operation bis zum völligen Auswaschen wiederholt werden. — Die von dem Inulin getrennte Flüssigkeit reagirt schwach sauer, wird aber durch Eisenchlorid, Thierleim und Alkohol nicht verändert. — Das so erhaltene Inulin stellt im feuchten Zustande eine ins Bräunliche spielende breiartige Masse dar, welche sich durchs Trocknen innig mit der Papierfaser verbindet und daher noch feucht vom Filter genommen werden mufs, um auf Porcellan- oder Glasgefäfsen völlig ausgetrocknet zu werden. Es war dann eine halbdurchsichtige hornartige Masse von hellbrauner Farbe, welche sich schwer zu einem hellgelblichen Pulver zerreiben läfst und ohngefähr 12 Procent der angewandten Knollen betrug.

§. 4.

11 Unzen geschälte Georginen-Knollen wurden zerrieben und mit Wasser kurze Zeit gekocht; das Dekokt setzte nach einigen Tagen bei 10 bis 12° R. ein gelbliches Pulver ab, welches nach dem Trocknen braun hornartig wurde und sich wie unreines Inulin verhielt; es wog 1 ½ Drachme. Die von diesem Pulver abgegossene Flüssigkeit einer Temperatur von + 3 bis 4° R. ausgesetzt, liefs nach und nach ein blendend

weifses Pulver aus der gelblichen Flüssigkeit fallen, welches sich an die Seitenwände und den Boden des Glasgefäfses ziemlich fest anlegte, um durch Abgiefsen und Waschen mit destillirtem Wasser völlig gereinigt werden zu können. Es mufs mit der nämlichen Vorsicht wie oben angegeben, getrocknet werden und stellt dann eine weifse fast durchsichtige hornartige Masse dar.

§. 5.

Endlich befolgte ich auch noch das von Payen (Journ. de Pharm. Tom. IX p. 391) beschriebene Verfahren *) zur Darstellung des Dahlins ganz genau und erhielt ein Präparat, welches dem im vorigen Paragr. beschriebenen völlig gleich kommt, daher man zur Darstellung desselben den dort angezeigten viel kürzern Weg befolgen kann.

§. 6.

Da sich das nach der Methode des vorigen Paragraphs bereitete Dahlin völlig so verhielt, wie das nach §. 4 bereitete Inulin, so werden wir der Kürze und nachher zu erörternder Gründe wegen diese Substanz einstweilen *Sinistrin* nennen, die im §. 3 erhaltene aber als *Synantherin* näher zu erkennen suchen. Durch die gütige Unterstützung des Hrn. Professor Nees von Esenbeck war es uns möglich,

*) Es besteht darin, dafs man die gewaschenen Georginenknollen zerreibt und den Brei auf einem Filter von Wolle mit seinem 2fachen Gewichte Wasser übergiefst. (Die ablaufende Flüssigkeit ist trübe bräunlich weifs und gesteht nach einiger Zeit zu einer gallertähnlichen Masse, enthält daher gewifs den gröfsten Theil des Inulins.) Den auf dem Filter gebliebenen Brei soll man dann mit Wasser und 5 Proc. Kreide eine halbe Stunde sieden, coliren und auspressen, die zu ¾ Theil abgedampfte Abkochung mit 4 Procent Thierkohle und 2 Proc. zu Schaum geschlagenem Eiweifs behandeln und das Ganze filtriren. Die zum Häutchen abgedampfte Flüssigkeit läfst nach dem Erkalten das Dahlin fallen, welches mit reinem Wasser völlig ausgewaschen wird.

Digitized by Google

die frisch bereiteten Präparate mikroscopisch untersuchen zu können. Es zeigte sich hierdurch, dafs das in §. 3 ohne Kochen erhaltene Synantherin aus äufserst kleinen *durchsichtigen* Kügelchen bestehe, welche eben dieser Durchsichtigkeit wegen kaum zu bemerken sind. Die in §. 4 und 5 erhaltenen Substanzen waren von einander nicht zu unterscheiden, wichen aber bedeutend von dem ohne Wärmeeinwirkung bereiteten Synantherin ab. Die Kügelchen des Sinistrins zeigten sich noch kleiner und waren, wahrscheinlich als Folge einer Gerinnung, undurchsichtig weifs.

§. 7.

Trocknes Synantherin in gewöhnlicher Temperatur mit Wasser übergossen, zerfällt nach einiger Zeit und stellt wieder eine milchige Flüssigkeit dar, welche sich von der ursprünglich aus den Knollen erhaltenen nicht unterscheidet. *) Durch Aufkochen löst sich der gröfste Theil des Synantherins; das Ungelöste ward mit Wasser möglichst abgewaschen und zeigte sich unter dem Mikroscope als aus durchsichtigen zarten Faden (Pflanzenfaser) und noch zartern Häutchen bestehend, welche ohne Zweifel als Integumente der in der Siedhitze zerplatzten Synantherin-Kügelchen zu betrachten sind. Die von den Integumenten abfiltrirte Flüssigkeit läfst nach einigen Tagen ein blendend weifses Pulver fallen, wie

*) Dieses in Wasser suspendirte Synantherin wird von Jodlösung blau gefärbt; hierdurch wäre dann wohl die Annahme Raspails (Mem. sur la fécule, dans les Ann. des sc. nat. 1825): das Inulin sey mit dem Stärkmehle identisch, und die blaue Färbung des Stärkmehls durch Jod rühre nicht von der eigenthümlichen Beschaffenheit des Stärkmehls her, sondern werde durch die Gegenwart einer fremden und flüchtigen Substanz veranlafst, welche durch die Verdunstung verschwinde, als zweifelhaft anzusehen; da auch schon Guibourt (Journ. de Pharm. 1829 p. 130) die Gegenwart dieses flüchtigen Princips läugnet.

schon in §. 3 beobachtet wurde, das sich als Sinistrin zu erkennen gab.

Wird *trocknes Sinistrin* eben so behandelt, zerfällt es weit eher und löst sich bei 60° R. völlig zu einer farblosen Flüssigkeit.

§. 8.

Von *concentrirter Schwefelsäure* wird das Synantherin, wie auch das Sinistrin anfangs unter geringer Wärme-Entwicklung mit brauner Farbe gelöst und endlich völlig verkohlt. — *Salpetersäure* von 1,200 spec. Gew. löst das *Synantherin* leicht und ohne Gasentwickelung, während die Integumente gelb gefärbt zurückbleiben. In der Siedhitze werden auch diese endlich völlig zerstört, aber *Sinistrin* bildete in der Kälte mit Salpetersäure eine wasserhelle Lösung; zum Kochen erhitzt entwickelte dieselbe, eben wie die des Synantherins, reichlich Stickstoffoxyd. Diese Lösung (nach dem Sieden) mit Ammoniak gesättigt, färbte sich gelblich; die neutrale Flüssigkeit gab mit Chlorcalcium keinen, mit essigsaurem Blei einen sehr reichlichen Niederschlag. — *Verdünnte Schwefelsäure* machte das Synantherin und Sinistrin leichter zerfallen und löste beide schon theilweise in der Kälte. Bei 80° R. löste sie das Sinistrin völlig, das Synantherin hinterliefs die als Flocken erscheinenden Integumente. Je nach dem kürzere oder längere Zeit andauernden Sieden konnte man durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Kali eine gröfsere oder geringere Menge Sinistrin wieder erhalten, da sich nach den früheren Erfahrungen Payens durch eine solche Behandlung unkrystallisirbarer Zucker bildet. — In *kohlensaurer* Kalilösung zerging das Sinistrin wie schmelzendes Wachs, ebenso das Synantherin mit Hinterlassung der mehrerwähnten Häutchen, welche auch durch Sieden nicht verschwanden. Die Lösungen waren ungefärbt und liefsen durch vorsichtige Sättigung mit Schwefelsäure das

Digitized by Google

Aufgelöste nicht fallen. — *Aetzkaliflüssigkeit* verhielt sich ebenso. — *Aetzammoniak, kohlensaures Ammoniak* und *kohlensaures Natron* schienen im aufgelösten Zustande nur wie Wasser zu wirken.

§. 9.

Die in der Wärme bereitete Lösung des Synantherins verhielt sich gegen Reagentien wie die wässrige Lösung des Sinistrins; zur Vermeidung von Wiederholungen erlauben wir uns daher, auf die angeführte Abhandlung Payens pag. 387 — 391 zu verweisen, welches wir hinsichtlich der Eigenschaften des Dahlins in allen Theilen bestätigt fanden.

§. 10.

Hieraus ginge nun hervor, dafs das mit *Synantherin* bezeichnete Satzmehl als ein *unveränderter* Bestandtheil (oder Bildungstheil) der Georginen-Knollen betrachtet werden müsse und aus kleinen Kügelchen bestehe, deren zarte Integumente beim Sieden mit Wasser zerreifsen. Der austretende, geronnene, und in kaltem Wasser wenig lösliche Inhalt dieser Kügelchen wäre dann der bisher unter den Namen: *Inulin, Dahlin* u. s. w. bekannte Stoff, der sich nur in den Wurzeln vieler Pflanzen der 19ten Linneischen Klasse oder der natürlichen Familie der Compositae Dec. Synantereae Rich. fand. Dieses Inulin ward immer durch Auskochen dargestellt und man kann daher wohl annehmen, dafs es immer ein Produkt der Einwirkung siedenden Wassers auf obiges Synantherin war, welchen Namen wir wegen seiner allgemeinen Verbreitung in jener Familie für zweckmäfsig und bezeichnend hielten.

§. 11.

In neuester Zeit stellten Biot und Persoz (diese Annalen Band VI S. 209) durch Erhitzen des Stärkmehls mit verdünnter Schwefelsäure das *Dextrin* dar und bemerkten, dafs sich dieser Stoff auch durch Erhitzung des Stärk-

mehls mit blofsem Wasser bereiten lasse. Diese Operation bewirkt ebenfalls ein Zerreifsen der stärkern Integumente der Stärkmehlkügelchen, und durch Vergleichung der angegebenen Eigenschaften des *Dextrins* mit unserm *Sinistrin* wird die nahe Verwandschaft beider um so mehr hervortreten. — Die wässrige Lösung des Dextrins dreht bekanntlich die Polarisationsebene *rechts* (daher der Name) während nach Biot und Persoz die Auflösung des Inulins *in heifsem Wasser* die Polarisationsebene *links* kehrt. Da nun der Name Inulin schon längst der allgemeinern Verbreitung dieses Stoffes wegen unpassend war und seine wahre Stellung und nahe Verwandschaft zum Dextrin sich deutlich zu erkennen gibt, so stehen wir nicht an, der Analogie nach die Bezeichnung „Sinistrin« in Vorschlag zu bringen. — Das Dextrin unterscheidet sich ferner vom Sinistrin durch das Verhalten seiner Lösung zum Jod. Wässrige Jodlösung färbt nämlich diese Lösung des Dextrins *weinroth*, während die Lösung des Sinistrins nicht davon verändert wird. Auch soll nach den Entdeckern basisch essigsaures Blei die Dextrinlösung weifs fällen, *) während die Sinistrinlösung nicht davon verändert wird.

Biot und Persoz bemerkten selbst schon die nahe Verwandschaft ihres Dextrins mit unserm Sinistrin; sie sagen: »wenn man eine filtrirte ganz klare Lösung des Dextrins sich selbst mit oder ohne Luftzutritt überläfst, so bildet sich allmählig ein *weifser pulveriger Niederschlag*, welcher ganz das Ansehen von Inulin hat, und unter dem Mikroscope keine Spur von Stärkmehltegumenten darbietet. Es ist indefs kein wirkliches Inulin, indem die letztere Auflösung in heifsem Wasser die Polarisationsebene *links* kehrt,

*) Sollte diese Erscheinung nicht eine Folge der angewandten Schwefelsäure beim Darstellen des Dextrins seyn? M.

Digitized by Google

die Auflösung dieses Niederschlags in Wasser aber *rechts*. Was die weitern Beweise für die Analogie beider Stoffe betrifft, so müssen wir auf die angeführten Abhandlungen der Herren Payen, Biot und Persoz verwcisen, aus denen die Uebereinstimmung der wesentlichsten Eigenschaften derselben genugsam hervorgeht. *)

§. 12.

Nach dem Niederschreiben dieser Bemerkungen kamen uns die Auszüge aus Raspail nouv. Syst. de Chim. org. 72 76, über Inulin zu Gesichte. Raspail kannte die Darstellung des Inulins (Synantherins) in der Kälte nicht, vermuthet aber schon, dafs bei der Anwendung des kochenden Wassers wenigstens ein theilweises Zerplatzen der Inulinkügelchen und Ausfluſs ihrer löslichen Substanz stattfinden müsse. Wichtiger scheint uns aber die Erfahrung über das *Moosstärkmehl*, dessen durch siedendes Wasser bewirkte Auflösung nach Raspail (gegen Berzelius) durch Jod gebläuet wird. Es ist nach obigen Erfahrungen wohl mit Recht zu vermuthen, dafs *dieses* Moosstärkmehl ebenfalls als ein Produkt zu betrachten sey, dessen ursprüngliche unveränderte Form noch in der Reihe der ächten Satzmehlarten fehlt und fernern Forschungen überlassen bleibt.

---

*) Ueber diesen Gegenstand verdient auch vor allen der § »Stärkmehl« in Decandolles geistreichem Werke über Pflanzen-Physiologie, übers. von Roeper I p. 148 nachgelesen zu werden; nach Raspail sollen nämlich die Wurzeln des Helianthus tuberosus (Topinambour) in den Antillen gezogen, *Stärkmehl*, und in Frankreich gezogen, *Inulin* geben. (? D. R.)

Nachtrag.

Ich kann nicht umhin, hier einen Gegenstand zur Sprache zu bringen, den ich schon in meinem Handbuche der pharm. med. Botanik berührte und der mit dem Inhalte der vorstehenden Abhandlung in naher Beziehung steht. Es ist dies die Frage, was denn eigentlich das sogenannte Bassorin oder Traganthstoff sey. Bekanntlich versteht man unter dieser Benennung den in Wasser nur aufquellenden, aber darin nicht löslichen Theil des Traganths und mehrerer anderer Gummiarten. Wenn man nun den Traganth so lange mit Wasser behandelt, bis alles lösliche Gummi entfernt ist, so bleibt eine zarte flockige Substanz zurück; wird diese bei starker Vergröfserung unter dem Mikroscope betrachtet, so zeigen sich äufserst zarte Häute, auf denen man kleine Kügelchen bemerkt, die sich mit Jod blau färben, während die Haut selbst ungefärbt bleibt. Auch bei der Betrachtung mit einem sehr vorzüglichen Frauenhoferschen Mikroscope konnte ich keine bestimmtere Struktur dieser Häute wahrnehmen; nur undeutlich erschienen sie, wenn Schatten gegeben wurde, aus *äufserst kleinen* Bläschen oder Zellchen gebildet. Ebenso zeigten sich auch die zarten Wände der Zellen und die der Gefäfse. Wenn wir nun in unserer Untersuchung über den Ursprung des Traganths weiter gehen wollen, so müssen wir uns erst über dieses Vorkommen des Gummis überhaupt, und über die Gefäfse, in denen wir es finden, verständigen.

Nach der allgemeinen Annahme der Physiologen ist das Gummi, ebenso wie das Harz, in besonderen *(eigenen)* Gefäfsen (den sogenannten Harz- oder Gummigängen) enthalten. Wenn nun dieses Gummi, wie es in vielen Pflanzen, besonders aus der Familie der Leguminosen, Amygdaleen u. a. der Fall ist, sehr reichlich vorhanden und durch ungewöhnliche krankhafte Verhältnisse gleichsam mit Gewalt an die Oberfläche hervorgetrieben wird, so erscheint es getrocknet

Digitized by Google

unter den verschiedenen Sorten des festen Gummis. Zu den äufsern Veranlassungen, welche das Gummi erzeugen, gehören besonders zufällige oder absichtliche Verletzungen der Rinde und das Aufschwellen des Holzes durch Feuchtigkeit, daher auch namentlich der Traganth nur am Morgen, wenn die Traganthsträucher (Astragalus verus u. A. gummiferus) durch starke Nebel befeuchtet werden, reichlich hervortritt (s. Dec. Phys. deutsche Uebers. p. 146). Unter solchen Verhältnissen finden wir uns nun veranlafst zu der Annahme, dafs der sogenannte Traganthstoff nichts anderes sey, als Bruchstücke zerrissener zarter Wände der Gefäfse oder der anliegenden Zellen, die mit einigen Satzmehlkörnern vermischt, bei dem Hervortreten des Gummis mit herausgetrieben werden und mit ihm verhärten. Eine Haupteigenschaft des organischen Pflanzengewebes ist es, die Feuchtigkeit begierig und in reichlicher Menge einzusaugen und festzuhalten; und dies ist zugleich das vorzüglichste Kennzeichen des Traganthstoffs. Das Amylum wird übrigens nicht überall in derselben Menge im Gummi vorkommen und nur seltner, weil diese Substanz überhaupt nur in seltenen Fällen in der Rinde gefunden wird. *)

Von gleicher Natur wie dieser Traganthstoff sind nun ferner die Integumente des Amylums und des Synantherins, welche als Gummikörnchen, die auf ihrer Oberfläche zu einer mehr oder minder dicken Haut geronnen sind, betrach-

*) Ueber die chemische Beschaffenheit des in den Lebensgefäfsen enthaltenen Saftes fehlt es uns noch an Untersuchungen. Wir möchten darin einen schleimigen oder dem Eiweifsstoff ähnlichen Saft mit Amylumkörnchen vermuthen. Nach der Meinung unseres verehrten Freundes, des Herrn Prof. Schulz, hätte dieser Saft mehr die Natur des Kautschucks; die gummiharzigen Säfte sind nach ihm ebenfalls nicht in den Lebensgefäfsen (vasa laticis) sondern in den, gewöhnlich in der Nähe liegenden eigenen Gefäfsen enthalten.

tet werden müssen. — Auch gehört hierher das Amidin, das Hordein, das Moosstärkmehl und das Fruchtmark oder die Pflanzengallerte, die ihre Haupteigenschaft dem vegetabilischen Gewebe verdanken. Verwandte Stoffe sind ferner das Fungin, Pollenin und der Kleber. Die Holzfaser ist blos durch ihre Verhärtung verschieden. Schliefslich mufs ich bemerken, dafs ich mit Vergnügen ähnliche Ansichten Guibourts über die Zusammensetzung des Traganths, im Journ. de Chim. med. enthalten, gelesen habe. N. v. E.

Neue Untersuchungen über die Zusammensetzung des Blutwassers des menschlichen Blutes

von

Dr. Felix Boudet.

(Annales de chimie et de physique, Aout 1833.) *)

Wenn man alle Data zusammenfafst, welche die Wissenschaft über die Zusammensetzung des menschlichen Blutes besitzt, so sieht man, dafs, abgesehen von den nur wenig bekannten Salzen und extraktiven Materien, welche man mit den Namen *Osmazom, unreines milchsaures Natron, schleimig-extractive Materie etc.* bezeichnet hat, die einzigen wirklich bestimmten Substanzen, welche die Analyse in dem Blutwasser nachgewiesen hat, sich auf das Eiweifs, die fette Materie des Gehirns, den Harnstoff und die ölige Materie reduziren, welche letztere Hr. Le Canu 1832 als ein neues unmittelbares Prinzip des Blutes bezeichnet hat. Diese Resultate entsprechen bei weitem nicht der Idee, welche man sich von der Zusammensetzung des Blutes machen mufs, wenn

*) Ein kurzer Auszug aus dieser Arbeit findet sich Bd. VII Seite 250 dieser Annalen. D. R.

man dasselbe mit den meisten Physiologen als die Quelle der ganz fertig gebildeten Materialien der Ernährung und der Sekretionen betrachtet und es ist nicht daran zu zweifeln, dafs die Fortschritte der chemischen Analyse uns eines Tages zur Entdeckung zahlreicher, ihr bis jetzt entgangener Substanzen in dieser Flüssigkeit führen wird. Will man aber diese grofse und wichtige Analyse vollenden, so mufs man die Methode verlassen, welche bis jetzt von dem gröfsten Theile der Chemiker, die sich damit beschäftigten, befolgt wurde, denn diese Methode scheint alles das gegeben zu haben, was sie zu geben im Stande ist und ich zweifle, dafs man den bis jetzt festgestellten Thatsachen neue hinzufügen wird, wenn man fortfährt, der Analyse auf einmal nicht mehr als die 12 bis 15 Unzen Blut zu unterwerfen, welche ein Aderlafs gibt. Die Cirkulation und Wiederersetzung des Bluts geschehen so schnell, dafs dasselbe blos Spuren der dasselbe konstituirenden Materialien zu enthalten braucht, um den Sekretionsorganen oder den Apparaten der Ernährung den Bedarf liefern zu können. Ein Beweis davon ist, dafs ungeachtet der stärkern Urinsekretion und der bedeutenden Quantität Harnstoff, welche der Urin enthält, die HHr. Prevost und Dumas die Gegenwart dieses Princips im Blute nur dadurch nachweisen konnten, dafs sie durch Amputation der Nieren demselben den Ausgang versperrten und ihn so zwangen, sich in dieser Flüssigkeit anzuhäufen. Um daher in der Kenntnifs der Zusammensetzung des Blutes weiterzuschreiten, mufs man künftig der Analyse gröfsere Quantitäten desselben unterwerfen, als es bis jetzt geschehen ist und man wird durch ein Beispiel bald sehen, wie viel Erfolg diese Methode verspricht.

Auf diese verschiedenen Betrachtungen mich stützend habe ich die Analyse unternommen, deren Resultate ich hier vorlegen will. Sie knüpft sich an eine allgemeine Arbeit über das menschliche Blut an, die ich bald bekannt machen

werde und bei welcher ich mir vorsetzte, die Resultate der Untersuchungen, welche diese Flüssigkeit bis jetzt zum Gegenstande hatten, durch Experimente zu verificiren und sie in eine Monographie zusammenzufassen.

Ich suchte hier nicht die Natur der extraktiven Materie kennen zu lernen, welche unter den Substanzen aufgezählt sind, die das Wasser aus dem getrockneten Blutwasser auszieht, sondern ich beschränkte mich ausschliefslich auf die Untersuchung derjenigen Produkte, welche das durch Wasser erschöpfte Blutwasser an Alkohol abtritt und in der Hoffnung, deren Natur um so besser kennen zu lernen, wollte ich meine Untersuchungen erst dann beginnen, nachdem ich mir eine grofse, von der Vereinigung dreier starken Aderlässe erhaltene Quantität Blutwassers verschafft hatte.

Diese Flüssigkeit ward bei gelinder Wärme getrocknet, mit heifsem Wasser ausgezogen, nochmals getrocknet, gepulvert und mit siedendem Alkohol behandelt. Die vereinigten alkoholischen Flüssigkeiten waren ungefärbt, trübten sich beim Erkalten und setzten sehr langsam weifse Flocken ab, die abfiltrirt wurden. Diese Flocken hatten ein fettes perlmutterartiges Ansehen und stellten leicht durchscheinende kleine Plättchen dar, allein ohne alle krystallinische Form. Sie schienen mir ein unmittelbares Princip zu seyn; ich bezeichnete es mit dem Namen *Serolin* und werde später wieder darauf zurückkommen.

Der filtrirte Alkohol ward im Wasserbade bis zu ¼ seines Volums abdestillirt und trübte sich beim Erkalten bald weifs milchig, ohne aber einen bemerkenswerthen Niederschlag abzusetzen. Beim Fortsetzen des Verdampfens in einer Schale hinterblieb ein braungelblicher wenig dunkler Rückstand von Terpentin-Konsistenz; er bildete mit Wasser eine Emulsion, schmeckte scharf und besafs einen dem phosphorhaltigen Fett des Gehirns analogen Geruch.

Dieser Rückstand, mit kaltem Alkohol von 36° zusammengerieben, färbte denselben gelb und setzte sich an der Glasröhre gleich einem weichen Harze fest. Ich erneuerte den Alkohol, bis er sich nicht mehr färbte und trennte auf diese Weise 2 Produkte. Das in Alkohol lösliche mufste die ölige Materie des Hr. Le Canu und das andere die fette Materie des Gehirns seyn.

In der That war letztere in kaltem Alkohol unlöslich, in heifsem Alkohol und in Aether hingegen löslich, mit Ausnahme einer sehr geringen Quantität einer rosenfarbigen Materie, welche ihrer geringen Menge wegen nicht studirt werden konnte. Sie krystallisirte in glänzenden Blättchen, reagirte nicht auf die gefärbten Papiere, veränderte sich nicht mit Alkalien, bildete mit kaltem Wasser eine Emulsion und vereinigte mit einem Worte alle von den Herrn Vauquelin und Chevreul dem Hirnfett zugeschriebenen Eigenschaften in sich.

Die alkoholische Auflösung, sich selbst überlassen, setzte nach einiger Zeit krystallinische wie Gallenfett aussehende Blättchen ab, deren Eigenschaften ich weiterhin beschreiben werde. Die von diesen Krystallen getrennte Lösung lieferte beim Verdampfen bis zur Trockniſs einen klebrigen, scharf schmeckenden und in Alkohol sehr löslichen Rückstand; jedoch enthielt derselbe noch Hirnfett, welches ich so viel als möglich mittelst Alkohol von 22° davon trennte, welcher keine bemerkenswerthe Wirkung darauf zu haben scheint. Endlich löste ich ihn in Aether, wodurch einige Spuren salziger Materien abgeschieden wurden.

So gereinigt war dieses neue Produkt weich, merklich durchsichtig, scharf und seifig, jedoch auch etwas nach dem phosphorhaltigen Fett schmeckend, sehr löslich in Alkohol und Aether. Es löste sich merklich in heifsem oder kaltem Wasser, und machte dasselbe schaumig, wie eine wirkliche

Seife; endlich machte es das geröthete Lakmuspapier schnell wieder blau. Nach diesen Charakteren war es mir unmöglich, in diesem Produkte eine ölige Materie zu erkennen und die natürlichste Idee war, dasselbe als eine wahre Seife zu betrachten.

Zur Entscheidung dieser interessanten Frage löste ich die Materie in heifsem Wasser und setzte der Lösung einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure zu. Sogleich schieden sich reichliche Flocken von der durchsichtigen Flüssigkeit und schmolzen an der Oberfläche gleich einem Oele. Dieses Oel mit heifsem Wasser so lange gewaschen, bis dieses keine Spur Chlorwasserstoffsäure mehr enthielt, röthete stark feuchtes Lakmuspapier, bildete keine Emulsion mehr mit Wasser, löste sich schnell in Alkohol und Aether, welchem es seine saure Reaktion mittheilte und verband sich unmittelbar mit Natron, mit welchem es eine der gewöhnlichen Seifenlösung ähnliche Lösung gab. Ich stellte einige Versuche an, um die Natur dieses sauren Fettes kennen zu lernen; allein die geringe Menge des mir zu Gebote stehenden Produktes und besonders die Gegenwart einer kleinen Menge phosphorhaltigen Fettes, welches ich nicht davon trennen konnte, verhinderten mich, so genaue Kennzeichen zu erhalten, als dafs ich mich darüber aussprechen könnte; nur das möchte ich sagen, dafs diese Materie sehr wahrscheinlich ein Gemisch von Oelsäure und Margarinsäure ist.

Man sah oben, dafs ich bei der Behandlung des alkoholischen Extraktes aus dem Blutwasser mit kaltem Alkohol eine Substanz geschieden hatte, welche sich in der Flüssigkeit bald in Gestalt kleiner krystallinischen dem Gallenfett ähnlich sehenden Blättchen zu Boden setzte. Die Entdeckung der alkalischen Seife, welche diese Krystalle begleitete und welche die Analyse gleichzeitig mit dem Gallenfett in der Galle nachgewiesen hat, bestärkte mich in der Idee, dafs sie

Digitized by Google

nicht aus dieser Substanz bestehen könnten und obgleich ihr Gewicht kaum 2 Centigrammen betrug, stand ich nicht an, einige Proben damit anzustellen, um diese wichtige Frage aufzuklären.

Von den andern fetten Materien unterscheidet sich das Gallenfett am bestimmtesten durch seinen Schmelzpunkt (+ 137°); nicht ohne lebhaftes Vergnügen fand ich denselben bis auf einen Grad bei den Krystallen wieder, welche ich damit verglich. Nichtsdestoweniger war diese einzige Beobachtung unzulänglich, um die Existenz des Gallenfetts in dem Blute als eine feststehende Thatsache anzusehen, und es waren hierzu noch neue Proben nöthig; allein ich hatte nur so wenig Materie, dafs ich keinen Versuch damit zu unternehmen wagte, aus Furcht, nicht den besten Weg damit einzuschlagen.

In dieser Verlegenheit fragte ich Hr. Chevreul um Rath und stellte unter seinen Augen die nachfolgenden vergleichenden Versuche mit vollkommen reinem Gallenfett aus Gallensteinen und dem problematischen Gallenfett aus dem menschlichen Blute an.

Gallenfett aus Gallensteinen:	*Gallenfett des Blutes:*
Aus Alkohol krystallisirt erscheint es in Gestalt von glänzenden Blättchen	Sein Ansehen hat die gröfseste Aehnlichkeit mit dem des Gallenfetts.
Mit koncentrirter Schwefelsäure in Berührung gebracht röthet es sich unmittelbar und wird wieder weifs, in dem Maafse, als die Schwefelsäure durch Anziehen der Feuchtigkeit aus der Luft schwächer wird.	Verhält sich eben so.

Schmilzt bei + 137° Cels.	Schmilzt bei + 135 — 137°
Gibt weder mit kaltem noch mit heifsem Wasser eine Emulsion.	Vertheilt sich leicht in kaltem Wasser und vereinigt sich beim Erwärmen zu Flocken.
6 Stunden lang mit heifsem Kaliwasser behandelt, behält es sein glänzendes krystallinisches Ansehen und wird nicht verändert.	Durch Kaliwasser scheint es keine Veränderung zu erleiden; es schwimmt während der ganzen Dauer der Operation in Flocken in der Flüssigkeit.

In den beiden vorhergehenden Versuchen unterscheidet sich diese Materie von dem Gallensaft der Gallensteine durch ihren flockigen Zustand und die Abwesenheit alles krystallinischen Zustandes, allein dieser Unterschied scheint von dem geringen Gehalte an phosphorhaltigem Fett herzurühren, dessen Geruch sie besitzt. Ich glaube dies um so mehr, als ein künstliches Gemisch von Gallenfett und Gehirnfett sich unter denselben Umständen genau eben so verhielt.

Wenn man dem Kaliwasser, welches man mit dem Gallenfett erhitzte, Chlorwasserstoffsäure zusetzt, so zeigte sich keine Trübung, woraus hervorgeht, dafs sich keine auflösliche Verbindung von Kali mit dem Fett gebildet hatte.	Dieselbe Beobachtung.
Mit Salpetersäure in der Hitze behandelt wird es zuerst grün, wahrscheinlich weil sich etwas untersalpetrige Säure zwischen seine Theilchen lagert, alsdann wird es gelb. Wenn man, nachdem die Säure bis zur Trocknifs verdampft worden, den Rück-	Verhält sich ebenso; nur ist die alkalische Auflösung etwas dunkler braun. Dieser Unterschied möchte von einer geringen Ungleichheit der, bei den mit einander verglichenen Materien, angewandten Temperatur herrühren.

stand mit sehr verdünntem Kaliwasser behandelt, so erhält man eine dunkelbraun gefärbte Auflösung.	
Aus dieser Flüssigkeit scheiden sich durch Chlorwasserstoffsäure Flocken ab, welche sich in gelinder Wärme an der Oberfläche der Flüssigkeit als eine braune ölige Materie sammeln.	Dieselbe Beobachtung.

Man sieht aus dieser Vergleichung, wie sehr die in Frage stehende Substanz dem Gallenfett ähnlich ist. Andrerseits beobachtete ich bei deren Vergleichung mit dem phosphorhaltigen Fette des Hirns, dafs wenn letzteres auch Aehnlichkeit in der Krystallisation zeigte, mit koncentrirter Schwefelsäure roth ward und, wie sie, der Einwirkung der Alkalien widerstand, es dennoch nicht denselben Schmelzpunkt hatte, nach dem Schmelzen weich, gelblich und fast durchsichtig blieb, anstatt sogleich seine Undurchsichtigkeit und weifse Farbe wieder anzunehmen, schwerer durch Salpetersäure angegriffen ward und durch Zusatz von Kali keine braune Lösung gab.

Diese, übrigens nur mittelst kleiner Quantitäten Materie beobachteten Unterschiede sind vielleicht nicht scharf genug, als dafs ich ein bestimmtes Urtheil darüber aussprechen dürfte; ich mufs mich daher darauf beschränken, die Existenz des Gallenfetts in dem Blute als eine sehr wahrscheinliche Thatsache hinzustellen, welche noch der Bestätigung durch in gröfserem Maafsstabe angestellte Versuche bedarf und dies werde ich bald unternehmen.

Jedenfalls ist es gut hier zu bemerken, dafs die aus dem Blute erhaltenen Gallenfettkrystalle aus dem Blutwasser von

8 verschiedenen Individuen herrühren, und dafs ich sie ebenfalls in dem Blute eines Gelbsüchtigen und noch in dem eines 5ten, gesunden Subjekts fand. Diese Bemerkung bezieht sich gleichfalls auf die Seife und scheint mir zu beweisen, dafs diese beiden Substanzen beständig in dem Blute enthalten sind.

Ich darf diesen Gegenstand nicht verlassen, ohne die Beobachtungen des Hr. Dr. Denis über die Existenz des Gallenfetts in dem menschlichen Blute anzuführen. Derselhe sagt pag. 100 seiner Recherches expérimentales:

„Das Gallenfett ist, wie ich glaube, von den Chemikern noch nicht in dem Blute gefunden worden, jedoch habe ich es darin beobachtet, allein nur in einigen Arten der Flüssigkeit, weshalb ich es für ein Krankheitsprodukt halte. Wenn es in dem zu analysirenden Blute enthalten ist, so schlägt es sich beim Erkalten des Alkohols, welchen man auf die verschiedenen Theile dieser Flüssigkeit wirken liefs, um daraus das phosphorhaltige Fett auszuziehen, in perlmutterglänzenden Flitterchen nieder.«

Nach dieser Stelle ist es augenscheinlich, dafs Hr. Dr. Denis das Gallenfett in dem Blute entdeckt zu haben glaubt. Wenn man jedoch darauf achtet, dafs es derselbe in der Flüssigkeit gefunden haben will, welche das phosphorhaltige Fett enthielt und dafs dieses Fett beim Erkalten des Alkohols, worin es aufgelöst ist, in Flitterchen und glänzenden Plättchen krystallisirt, welche dem Gallenfett sehr ähnlich sind, so wird es sehr wahrscheinlich, dafs das Gallenfett des Hr. Dr. Denis nichts anders ist, als das phosphorhaltige Fett selbst. Aufserdem gibt derselbe keinen Beweis zur Unterstützung seiner Meinung und scheint keinen Versuch zu deren Verifikation angestellt zu haben. Es geht daraus hervor, dafs sie bis jetzt keinen andern Werth als den einer einfachen Voraussetzung haben konnte, denn er hat auf

Digitized by Google

keine Weise die Existenz eines Princips in dem Blute festgestellt, welches so interessant und so schwer von den neben demselben in dem Blute enthaltenen Materien zu unterscheiden ist.

Von dem Serolin.

Man erinnert sich, dafs ich mit diesem Namen die weifse, leicht perlmutterartige Materie bezeichnete, welche sich beim Erkalten des alkoholischen Dekokts von dem eingetrockneten Blutwasser niederschlägt.

Unter dem Mikroskope betrachtet scheint diese Materie aus Fäden zu bestehen, welche stellenweise zu kleinen weifsen halbdurchsichtigen Kügelchen aufgeschwollen sind, wodurch sie ein rosenkranzähnliches Ansehen bekommen. Sie schmilzt bei + 36°, reagirt nicht auf Reaktionspapiere und färbt sich wie das Gallenfett mit koncentrirter Schwefelsäure roth. Sie bildet mit kaltem Wasser keine Emulsion; erhitzt man das Wasser, so schwimmt sie in Gestalt eines ungefärbten Oels an der Oberfläche.

Schwefeläther löst sie leicht, selbst in der Kälte. Alkohol von 36° löst hingegen in der Siedhitze nur Spuren davon und wirkt in der Kälte nicht im mindesten darauf. 6 Stunden lang mit heifsem Kaliwasser behandelt scheint sie keine Veränderung zu erleiden, und Chlorwasserstoffsäure bewirkt nicht die geringste Trübung in der alkalischen Flüssigkeit. Essigsäure und Chlorwasserstoffsäure verändern sie, wie es scheint, durchaus nicht, weder in der Kälte noch in der Wärme. Erhitzt man sie lange Zeit mit Salpetersäure, so wird sie nicht aufgelöst, wird aber in Kaliwasser nicht auflöslich, welches sie braun färbt. In einem kleinen Glasröhrchen destillirt verbreitet sie einen sehr karakteristischen Geruch, gibt alkalische Dämpfe, einen leichten kohligen Rückstand und scheint sich theilweise zu verflüchtigen.

Digitized by Google

Die geringe Menge, welche ich von dieser Materie erhalten hatte, erlaubte mir nicht eine gröfsere Anzahl Versuche damit anzustellen, allein die Resultate der eben mitgetheilten scheinen mir hinreichend, sie als ein neues unmittelbares Princip zu karakterisiren und den ihr gegebenen Namen zu rechtfertigen.

Dies sind nun die verschiedenen Substanzen, welche ich mittelst Alkohol aus dem getrockneten Blutwasser ausgezogen habe; man sieht, dafs diese Resultate aufserordentlich diejenigen modificiren, welche dieses Mittel der Analyse bis heute geliefert hat.

Wenn es durch die Untersuchungen des Hr. Chevreul, wie durch die meinigen dargethan ist, dafs das phosphorhaltige Fett des Gehirns in dem Blutwasser vorhanden ist, so ist es, wie es mir scheint, nicht minder gewifs, dafs die von Herrn Le Canu beobachtete Materie nicht mehr unter den Materien dieser Flüssigkeit aufgezählt werden darf, sondern an deren Stelle die alkalische Seife, das Serolin und das Gallenfett.

Die Geschichte des Serolins ist noch zu wenig vorgerückt, als dafs man aus seiner Entdeckung eine physiologische Folgerung ziehen könnte; nicht also ist es aber mit dem Gallenfett und der alkalischen Seife, welche 2 karakteristische Elemente der Galle ausmachen.

Ich will hier nicht an die zahlreichen Versuche erinnern, welche angestellt wurden um auszumitteln, ob die Galle in dem Blute gegenwärtig sey oder nicht: diese Arbeiten und besonders die des Hr. Le Canu im Jahre 1831 sind dem Geiste eines Jeden gegenwärtig; ich beschränke mich auf die Bemerkung, dafs ich durch die Auffindung einer alkalischen Seife und des Gallenfetts in dem Blute einigermafsen aufser Zweifel gesetzt zu haben glaube, dafs die Galle, oder besser die verschiedenen Substanzen, aus wel-

Digitized by Google

chen sie besteht, in dieser Flüssigkeit existiren, nicht blos bei den Gelbsüchtigen, sondern auch bei denen im normalen Zustande befindlichen; auch glaube ich durch einen neuen Beweis festgestellt zu haben, dafs die Materialien unserer Sekretionen in dem Blute fertig gebildet enthalten sind.

Analyse des Blutes bei Phthisis pulmonalis

von

W. R. Clanny.

Von einem unbezweifelt an Phthisis pulmonalis leidenden Kranken wurden 20 Unzen Blut im luftleeren Raume aufgefangen, von denen sogleich 2 Unz. im luftleeren Raume eingetrocknet wurden. 14 Kubikzoll enthielten 1 Kubikzoll freie Kohlensäure. Es ergeben sich nun folgende Resultate:

Wasser	787
Eiweifs bei 160° F. coagulirt . .	95
Farbestoff	61
Freie Kohle (? D. R.)	33
Faserstoff, an der Luft getrocknet	19
Salze und animalischer Extraktivstoff	5
	100

Ich hatte einen Ueberschufs an Salzen erwartet und war nun begierig, einen ähnlichen Fall zu bekommen, um untersuchen zu können, ob der Mangel an Salzen ein vorherrschendes Symptom der Tuberkel-Schwindsucht sey. Bald darauf bekam ich diese Gelegenheit bei einem ebenfalls 24-jährigen in gleichem Grade an Tuberkel-Schwindsucht leidenden Manne. 14 Unzen Blut von diesem enthielten 1,444 Kubikzoll freie Kohlensäure. Die Analyse ergab ferner:

Wasser	783
Eiweifs bei 160° F. coagulirt . . .	89
Farbestoff	75
Freie Kohle (? D. R.)	31
Faserstoff, an der Luft getrocknet	18
Salze und Extraktivstoff	4
	1000

Bei Vergleichung dieser so übereinstimmenden Analysen ist der Mangel an Salzen höchst auffallend (Lancet. Nr. 502; v. Frorieps Notizen XXXIX 128).

Analyse des Fischbeins

von

Fauré, Apotheker zu Bordeaux.

(Auszug a. d. Journal de Pharmacie, XIX. 375.)

Das Fischbein besteht aus mehreren Haaren oder Barten von Ansehen und Dicke der Mähnenhaare der Pferde, die durch eine Substanz verbunden sind, welche mit der zu ihrer eigenen Bildung dienenden identisch zu seyn scheint; diese Substanz löst sich in Schuppen und sondert sich beim Zerreifsen des Fischbeins ab.

Durch mehrtägige kalte Maceration mit Wasser, Alkohol, Aether und mit verdünnten Säuren scheint das ganze Fischbein keine merkliche Veränderung zu erleiden. Im geraspelten Zustande mit Wasser gekocht, blähet es sich auf und die Flüssigkeit entzieht demselben 8 bis 10 Proc. schleimiger Substanz, die etwas Gallerte enthält. *)

*) Geschieht diese Operation in einem silbernen bedeckten Gefäfse, so wird das Metall schnell schwarz.

Kochender Alkohol entzieht dem gehörig zertheilten Fischbein 2 bis 5 Procent einer fetten weifslichen Substanz, die dem Schweinefett ähnlich ist und wie dieses aus zwei Körpern besteht, von denen der eine fester ist als der andere. *)

Kochender Aether entzieht dem Fischbein ebenfalls eine fette Materie, die weifser ist als die durch Alkohol erhaltene; nach freiwilligem Abdunsten des Aethers zeigt sich diese Materie in Schuppen, welche mit dem Cetin einige Aehnlichkeit haben. Die Menge der durch Aether erhaltenen Masse ist etwas geringer als der durch Alkohol erhaltenen, obgleich der Aether diese letztere völlig auflöst.

Verdünnte Säuren zeigen, selbst bei Mitwirkung der Wärme, nur geringe Einwirkung; die koncentrirte Salpeter-, Schwefel- und Salzsäure zerstören das Fischbein, erstere völlig, die beiden andern zum Theil. Die mit destillirtem Wasser verdünnte und filtrirte salpetersaure Lösung hat eine dunkelgelbe, die ähnliche schwefelsaure eine schwarze und die salzsaure Auflösung eine violette Farbe. **)

Diese verschiedenen Flüssigkeiten wurden mit basischem kohlensaurem Natron gesättigt, die gelbe Farbe der salpetersauren Auflösung wurde intenser und die Flüssigkeit trübte sich nicht. Die beiden andern sauren Auflösungen hingegen wurden durch die Sättigung völlig entfärbt, unter Abscheidung einer flockigen Substanz, welche nach Abfiltriren der Flüssigkeit und Trocknen eine graue Farbe hatte, biegsam war, sich auf glühenden Kohlen aufblähete und unter Verbreitung eines animalisch brenzlichen Geruchs verbrannte.

---

*) In der Wärme färbt sich dieser Körper sehr schnell; man mufs daher, um ihn im weifsen Zustande zu erhalten, den Alkohol im Trockenofen, bei einer gelinden Wärme abdunsten.

**) Die Auflösung der Haare in Salzsäure hat ebenfalls diese violette Farbe.

Der in diesen Säuren ungelöst gebliebene Rückstand löste sich in kaustischen Alkalien völlig auf.

Das kaustische Kali und Natron wirken am stärksten auf das Fischbein; in der Kälte zertheilen sie dasselbe und lösen es zum Theil und in der Wärme völlig auf. Durch Sättigen dieser alkalischen Auflösungen mit einer schwachen Säure wird die thierische Substanz gröfstentheils präcipitirt, welche ausgewaschen und getrocknet das Ansehen und die Farbe des in den obigen Operationen erhaltenen Präcipitats besitzt. Der Wirkung des Feuers ausgesetzt, blähet sich das Fischbein auf und verbrennt unter Verbreitung eines starken Rauches; die zurückbleibende Kohle ist leicht, porös, glänzend, läfst sich schwierig einäschern und hinterläfst eine graue Asche, deren Gewicht 25 Procent der angewandten Kohle beträgt.

Die Analyse durch auf einander folgende Behandlung mit kochendem Wasser, Alkohol, Aether, mit ätzendem Natron und durch Einäscherung ergab als Mittel aus drei mit, in Farbe und Gröfse verschiedenen Arten von Fischbein angestellten Versuchen, wobei die Mengen-Verhältnisse nicht genau übereinstimmten:

Thierischen Mucus, in kochendem Wasser auflöslich, mit etwas Gallerte	8,70
Thierischen Mucus, durch kaustisches Natron ausgezogen	80,80
Fette Substanz	3,70
Hydrochlorate von Natron und Kalk . .	1,90
Sulfate von Natron und Bittererde . . .	1,10
Phosphorsauren Kalk, Schwefel, Eisenoxyd, Kieselerde	1,10
Verlust	2,70
	100,00

Die chemische Zusammensetzung des Fischbeins hat die gröfste Aehnlichkeit mit der des Horns, unterscheidet sich jedoch davon durch die Gegenwart der Gallerte und durch eine gröfsere Menge fetter Substanz, welchen beiden Körpern dasselbe ohne Zweifel seine gröfsere Biegsamkeit verdankt.

Die chemische Zusammensetzung der Menschenhaare, die des Horns der kräuterfressenden Thiere und der Barten der Fische ist beinahe identisch, obgleich das Element, worin diese Thiere leben und ihre Nahrungsmittel sehr verschiedener Natur sind.

Zweite Abtheilung.

Pharmaceutische Naturgeschichte und Pharmakognosie.

Ueber Radix Jalapae und ihre Mutterpflanze

von

Nees v. Esenbeck u. Cl. Marquart.

---

§. 1.

Seitdem Herr Dr. Schiede in Mexico und zwar in der Gegend von Xalapa eine neue Art der Gattung Ipomoea entdeckte, deren Wurzeln als Arzneimittel eingesammelt werden, sind unsere Pharmakologen ziemlich allgemein der Meinung, dafs diese Pflanze und nicht die früher dafür angenommene I. Jalapa Desf. als die Mutterwurzel unserer officinellen Jalapen-Wurzel zu betrachten sey, ohne dafs uns bis jetzt eine genaue Prüfung dieses gewifs nicht unwichtigen Gegenstandes bekannt geworden ist. Jene neue Art der

Gattung Ipomoea ist unter dem Namen I. Purga von Herrn Prof. Wenderoth zuerst beschrieben und von N. v. E. in seinen Supplementen der Sammlung officineller Pflanzen zuerst abgebildet worden. Sie hat sich indessen durch die meisten botanischen Gärten verbreitet und unter andern auch in dem hiesigen bot. Garten im vergangenen Herbste sehr reichlich im freien Lande geblüht. Ueber ihre Verschiedenheit als eigene neue Art ist daher wohl bei uns kein Zweifel mehr; auch gehört sicher die von Nuttal als Ip. Jalapa beschriebene Pflanze hierher. *) Dieser Name kann aber nicht angenommen werden, da er stets zu Verwechslungen mit I. Jalapa Desf. (Conv. Jalapa Autor.) führen würde. — Unter den ältern Autoren möchten wir annehmen, dafs die Mechoacanna vera sativa des Munting (Nauheurige Beschreywing der Aardgewassen) als Synonym ebenfalls hierher zu ziehen sey, um so mehr, da wir jener Pflanze, seitdem wir die Mirabilis longiflora als Mutterpflanze der Rad. Mechoacannae griseae kennen, eine Wurzel mit ähnlicher Wirksamkeit zuschreiben dürfen. Munting verstand wahrscheinlich unter seiner Mechoacanna vera die stärkere Rad. Jalapae und unter Mechoacanna sylvestris die schwächere Rad. Mechoacanna grisea.

§. 2.

Durch die folgende Untersuchung hoffen wir nun die wirkliche Identität der Rad. Ipomeae Purgae mit der officinellen Rad. Jalapae darzuthun. N. v. E. hatte nämlich die Freude, in diesem Herbste bei seinem verehrten Freunde, Herrn Med. Assessor Dr. Wild in Kassel, der die Ipomoea Purga zuerst mit Erfolg cultivirte, eine kleine Quantität der getrockneten Wurzeln dieser Pflanze zu sehen und von demselben einige Stücke zum Geschenk zu erhalten. Diese ge-

*) Centralblatt 1833 p. 790.

Digitized by Google

trockneten Wurzeln hatten ganz das Ansehen der ächten Jalapa; die Stücke sind theils ganz, birnförmig, theils halbirt oder dreiseitig; die äufsere mit der Rinde bedeckte Seite ist sehr stark runzlich, von dunkler graubrauner Farbe, im Innern ist die Textur sehr dicht, feinfaserig; die Farbe ist schmutzig weifs mit dunklern Stellen gemischt. Das specif. Gew. der Wurzel ist ungefähr das der officinellen Jalapa, der Geruch ist der letztern ähnlich, doch schwächer; der Geschmack anfangs unmerklich, mehlig, später anhaltend kratzend.

§. 3.

Bevor wir nun zu der chemischen Prüfung und Vergleichung übergehen, sey es uns erlaubt, hier einer falschen Jalapewurzel zu erwähnen, von der wir durch die Güte unsres verehrten Freundes, des Herrn Prof. Geiger, schon vor geraumer Zeit eine Probe erhielten und die, wie uns ein Droguist aus hiesiger Gegend versichert, auch bei uns unter der gewöhnlichen Rad. Jalapae vorkommt und für eine geringere Sorte derselben gilt. Diese Wurzel kommt theils in gröfsern, innen flachen aufsen gewölbten, theils auch in kleinern walzenförmigen oder gekrümmten fingerdicken Stükken vor. Unsere gröfsere Stücke sind an drei Zoll lang, 2 Zoll breit, 5 — 10 Linien dick; sie zeigen auf der Rindenseite starke Längsfurchen, die Farbe ist hier blafsbraun mit dunklern Flecken, etwas heller als die der ächten Jalapa; die innere Seite zeichnet sich durch starke Fasern, die man hie und da bemerkt, aus. Der Querschnitt zeigt eine dichte Textur, eine blafsgraue Farbe mit dunklern Stellen gemischt und schmale koncentrische Linien; mit der Loupe betrachtet bemerkt man kleine glänzende weifse Punkte, die ohne Zweifel von einem Salze, wie bei der Rad. Mechoacannae, herrühren; doch sind diese Punkte weit kleiner und in geringerer Menge als bei der Mechoacanna

Digitized by Google

vorhanden. Der Geruch ist ebenfalls etwas der Jalapenwurzel ähnlich, doch viel schwächer; der Geschmack ist derselbe. Die kleinen Stücke sind leichter und gewifs minder reich an Harz. Mit der zuerst von Schweinsberg beschriebenen falschen Jalape ist die unsrige nicht zu verwechseln, eben so wenig mit Rad. Mechoacannae. Die fingerdicken Stücke haben dagegen einige Aehnlichkeit mit Turpithwurzel.

§. 4.

Ueber die Abstammung dieser falschen Jalape können wir zwar nichts mit voller Sicherheit bestimmen; da wir aber hören, dafs diese Wurzel unter der gewöhnlichen Jalape vorkommt, so dürfen wir annehmen, dafs sie gleiches Vaterland mit ihr habe. Berücksichtigen wir nun zugleich die gröfseren Stücke, welche nur von einer bedeutend starken Wurzel abstammen können, so dürfen wir mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit annehmen, dafs diese falsche Jalapenwurzel der Ipomoea Jalapa Desf. angehöre, die bekanntlich in dem wärmern Theile von Mexiko vorkommt und deren Wurzel oft eine Schwere von 10 bis 12 Pfund erlangt. *) In dieser bedeutenden Gröfse der Wurzel liegt zugleich ein Grund mehr für die jetzige Annahme, dafs unsere officinelle Jalapenwurzel, die *nie* in bedeutend grofsen Segmenten vorkam, *nicht* von dieser Ipom. Jalapa Desf., wie man bisher glaubte, gesammelt werde. — Uebrigens bestätigt uns das sehr ähnliche chemische Verhalten der beiden hier beschriebenen Wurzeln die Annahme, dafs beide *einer* Pflanzengattung angehören. Für die Pharmacie ist diese falsche Jalape (wenn sie diesen Namen, womit wir sie zum Unterschiede bezeichnen, überhaupt verdient?) wegen des unten erwähnten käuflichen Harzes sehr wichtig.

---

*) S. die Abbild. in N. v. E. Arzneipflanzen.

§. 5.

Zur chemischen Prüfung und Vergleichung wurden jetzt folgende Versuche angestellt: 120 Gran gröblich zerkleinerte Wurzeln der Ipomoea Purga wurden in gelinder Wärme mit 3 Unzen Alkohol von 85 Proc. digerirt, die Flüssigkeit nach einigen Tagen abgegossen und dieselbe Operation wiederholt, während die vollständige Erschöpfung mit schwächerem Weingeiste ausgeführt wurde. Die ersten Tinkturen waren schwach gelblich gefärbt; die letztere, mit schwächerm Weingeiste, hellbraun. Die vereinigten Flüssigkeiten wurden klar filtrirt und zur Trockne abgeraucht. Der Rückstand mit destillirtem Wasser behandelt, trennte sich in zwei Theile; die klar filtrirte wässrige Lösung hinterliefs 24½ Gran Extraktivstoff und das in einem Uhrgläschen gesammelte Harz wog 14½ Gran.

§. 6.

Das erhaltene Harz war von gelber Bernsteinfarbe, durchsichtig und schmeckte kratzend, roch erwärmt dem Jalapenharze ähnlich, aber schwächer. Es löste sich nicht in Terpenthinöl, färbte den Schwefeläther schwach und löste sich leicht in Weingeist, Aetzkalilauge und rauchender Salpetersäure; in den beiden letzten Flüssigkeiten mit dunkler Farbe. Die weingeistige Lösung wurde durch Aetzkalilauge nur dunkler gefärbt, *nicht gefällt*. Die alkalische Lösung mit Wasser verdünnt und mit koncentrirter Schwefelsäure in Ueberschufs versetzt, wurde milchig; nach einiger Ruhe trennten sich weifse Flocken, welche sich an der Oberfläche der Flüssigkeit sammelten.

§. 7.

Der Extraktivstoff aus der Wurzel der Ipomoea Purga war dunkelbraun, hygroskopisch und löste sich leicht in Wasser und Weingeist; er war fast ohne Geruch und schmeckte nicht unangenehm, säuerlich süfs, hintennach kaum etwas

kratzend. Die wässrige Lösung röthete das *Lakmuspapier* stark; *schwefelsaures Eisenoxydul* bewirkte in derselben anfangs keine Veränderung, später einen kaffeebraunen Niederschlag, *) *Eisenchlorid* dunkel olivengrüne Färbung; *Queck-silberchlorid* sehr geringen blafs gelblich braunen Niederschlag, *neutrales essigsaures Blei* und *basisch essigsaures Bleioxyd* dagegen sehr reichliche schmutzig hellgelbliche Niederschläge und Entfärbung der Flüssigkeit; *salpetersaures Silber* brachte einen reichlichen schwarzgrauen Niederschlag, *kleesaures Ammonium* aber keine Veränderung hervor; *Zinnchlorür* gab einen gelblich weifsen reichlichen Niederschlag und *Leimlösung* reichliche flockige Ausscheidung.

§. 8.

120 Gr. Jalapenwurzel der Officinen wurden auf gleiche Weise behandelt; die Tinkturen waren sämmtlich dunkler hellbraun als die der Ipomoea Purga und lieferten 33 Gran Extraktivstoff und 16 Gran Harz. Das Harz hatte das gewöhnliche Ansehen, wie es in den Apotheken vorkommt, löste sich nicht in Terpenthinöl, färbte den Schwefeläther kaum merklich und verhielt sich gegen Weingeist, Aetzkalilauge und Salpetersäure wie das Harz der Purga. Die Lösung in Weingeist von 85 Proc. wurde, gegen die Beobachtung von Cadet und Gerber, weder durch einzelne Tropfen, noch durch Vermischung mit gleichen Theilen starker Aetzkalilauge gefällt, sondern blieb klar und färkte sich dunkler. Die alkalische Lösung mit Wasser verdünnt und mit koncentrirter Schwefelsäure übersättigt verhielt sich eben so wie die des Purgaharzes, nur war die Ausscheidung dunkler.

*) Alle Erscheinungen, wenn es nicht ausdrücklich anders bemerkt ist, wurden 24 Stunden nach dem Zusatze der Reagentien beobachtet und beschrieben.

§. 9.

Der Extraktivstoff war in seinen physischen Eigenschaften von dem Extraktivstoffe der Ip. Purga nicht zu unterscheiden. Seine wässrige Lösung röthete ebenfalls das *Lakmuspapier* stark, ward vom *schwefelsauren Eisenoxydul* anfangs nicht verändert, später trat eine starke olivenfarbene Trübung ein, während sie vom *Eisenchlorid* braungrün gefärbt wurde. Durch *Quecksilberchlorid* entstand eine schwache Trübung und *neutrales essigsaures Blei* fällte sie blafs schmutzig gelblich braun, mit oben stehender gelber Flüssigkeit; *basisch essigsaures Blei* aber brachte einen Niederschlag von blasserer, etwas röthlicher Farbe und Entfärbung der Flüssigkeit hervor, *salpetersaures Silber* schlug sie reichlich schwarzgrau nieder; von *kleesaurem Ammonium* ward sie kaum getrübt; *Zinnchlorür* wirkte wie basisch essigsaures Blei und *Leimlösung* brachte keine Veränderung hervor.

§. 10.

Endlich wurden auch 120 Gr. der oben beschriebenen Jalapa spuria mit Weingeist auf angegebene Weise extrahirt und dadurch 22 Gran Harz und 8 Gran Extraktivstoff erhalten. Das Harz war im äufsern Ansehen und im Geschmacke nicht von dem Jalapenharze zu unterscheiden; der Geruch schien etwas schwächer, aber sein Verhalten gegen die Lösungsmittel war ganz verschieden. Terpenthinöl löste über die Hälfte; Weingeist und Schwefeläther lösten es völlig auf, eben so Aetzkalilauge und Salpetersäure. Die weingeistige Lösung verhielt sich gegen Aetzkalilauge wie die des oben geprüften Jalapenharzes; die mit Schwefelsäure übersättigte alkalische Lösung aber klärte sich bald und die ausgeschiedenen bräunlichen Flocken sammelten sich am Boden.

§. 11.

Der Extraktivstoff hatte dieselbe etwas dunklere Farbe, wie der ächten Wurzeln, schmeckte eben so, nur weniger

süfslich und zog wie die andere die Feuchtigkeit der Luft an. Die wässrige Lösung röthete stark das *Lakmuspapier; schwefelsaures Eisenoxydul* brachte *sogleich* eine starke Trübung hervor, nachher entstand ein reichlicher olivengrüner, ins *Blauschwarze* gehender Niederschlag; *Eisenchlorid* bewirkte eine olivengrüne Trübung und Niederschlag; *Quecksilberchlorid* schwache Trübung; *neutrales* und *basisch essigsaures Blei* verhielten sich wie bei dem Extraktivstoffe der Jalape, nur waren die Flüssigkeiten mehr entfärbt; eben so wirkte das *salpetersaure Silber, kleesaure Ammonium* und *Zinnchlorür; Leimlösung* brachte einen minder starken Niederschlag hervor als mit dem Extraktivstoffe der Ip. Purga.

§. 12.

Die aufserordentliche äufsere Aehnlichkeit der officinellen Jalapenwurzel mit der der Ipomoea Purga, verbunden mit dem eben angegebenen fast gleichen chemischen Verhalten (da wir wohl auf die verschiedene Reaktion der Leimlösung, welche in der I. Purga einen geringen Gehalt an Gerbestoff anzeigt, keinen sehr grofsen Werth legen dürfen) lassen wohl mit Recht auf die Identität beider Wurzeln schliefsen. Es blieb daher nur noch übrig, die allgemeine Einwirkung des Purga-Harzes auf den gesunden menschlichen Organismus zu prüfen. In dieser Absicht nahm einer von uns während einer Stunde 4 Gran des Harzes der Ipom. Purga in zwei Gaben, mit etwas Milchzucker abgerieben. Bald nach dem Einnehmen entstand ein anhaltendes Kratzen im Schlunde, vermehrte Speichelabsonderung und eine allgemeine Bewegung in den Eingeweiden mit gelindem Bauchgrimmen. Nach einer Stunde erfolgte Oeffnung, welches sich bis zum Abend noch einmal wiederholte. — Das Harz der Jalapa spuria wurde einem sehr starken und gesunden Manne zu 5 Gran auf einmal gegeben, worauf die eben angegebenen Erscheinungen und drei Stühle erfolgten. Durch

diese Wirkung und das chemische Verhalten des Extraktivstoffes letzterer Wurzel halten wir uns berechtigt anzunehmen, dafs diese Jalapa spuria einer der Ipomoea Purga nahe verwandten Pflanze angehöre.

§. 13.

Bei dieser Gelegenheit müssen wir auch eines im Handel vorkommenden und von einem Köllner Hause bezogenen Jalapenharzes erwähnen, das auf den ersten Blick nichts Verdächtiges zu erkennen gibt. Mit *Aether* sowohl als mit Alkohol übergossen löst es sich vollständig und in Terpenthinöl zur Hälfte auf. Eben so war das Verhalten gegen Aetzkalilauge und Salpetersäure, wie das der geistigen und alkalischen Lösung demjenigen des Harzes der Jalapa spuria völlig gleich. In einem Löffel erwärmt und später verbrannt war nicht der geringste Terpenthingeruch zu bemerken; auch schmeckte und roch das Harz wie ächtes Jalapenharz; sieben Gran desselben bewirkten bei einem gesunden Manne neunmaligen Stuhlgang.

§. 14.

Dieses Verhalten belehrte uns zwar, dafs wir es nicht mit einem Harze aus der ächten Jalapenwurzel zu thun hatten; wahrscheinlich ist dieses Harz aber auch kein künstliches Gemisch aus Jalapenharz und irgend einem andern harzigen Stoffe, und wir dürfen vielmehr aus den gleichen chemischen Eigenschaften dieses Harzes mit dem aus der Jalapa spuria bereiteten als höchst wahrscheinlich aussprechen, dafs beide Harze aus der Wurzel *einer* Pflanzenart gewonnen wurden. Das häufigere Vorkommen dieser sehr harzreichen (22 in 120) Jalapa spuria im Handel und ihr als Rad. Jalapae nicht sehr empfehlendes Aeufsere lassen vermuthen, dafs sie schon in den ersten Händen zur Darstellung dieses Handelsartikels benutzt werde, über dessen Werth als Arzneimittel weitere ärztliche Beobachtungen entscheiden mögen.

§. 15.

Wenn wir jetzt noch einmal die Resultate unserer Untersuchung kurz zusammenfassen wollen, so sind diese folgende: Die *Ipomoea Purga Wend.* ist die Mutterpflanze der gewöhnlichen officinellen Rad. Jalapae und es wäre vielleicht möglich, dafs dieselbe in unserm Klima cultivirt werden könnte — Es kommt aber auch eine zweite Sorte Jalapenwurzel im Handel vor, die allem Anscheine nach von einer weit stärkeren Wurzel abstammt und die wir für die der *Ipomoea Jalapa Desf.* halten; es wären so beide Pflanzen als officinell anzunehmen. — Diese zweite Sorte der Jalapa dient endlich wohl sehr häufig zur Bereitung derjenigen Resina Jalapae, welche von Droguisten bereitet wird, und die, obgleich im Verhalten gegen Aether verschieden, doch als Resina Jalapae zu betrachten ist.

Um übrigens die grofse Uebereinstimmung der Wurzel der Ipomoea Purga mit der officinellen Jalapenwurzel darzuthun, haben wir hier noch eine möglichst getreue Abbildung der beiden hier abgehandelten Wurzeln beigefügt. — Die Figuren 1 2 3 stellen die getrocknete Wurzel der in Kassel cultivirten *Ipomoea Purga W.* dar. Fig. 4 — 4 ist unsere falsche Jalapen-Wurzel.

Ueber einen neuen Balsam von Tolu

von

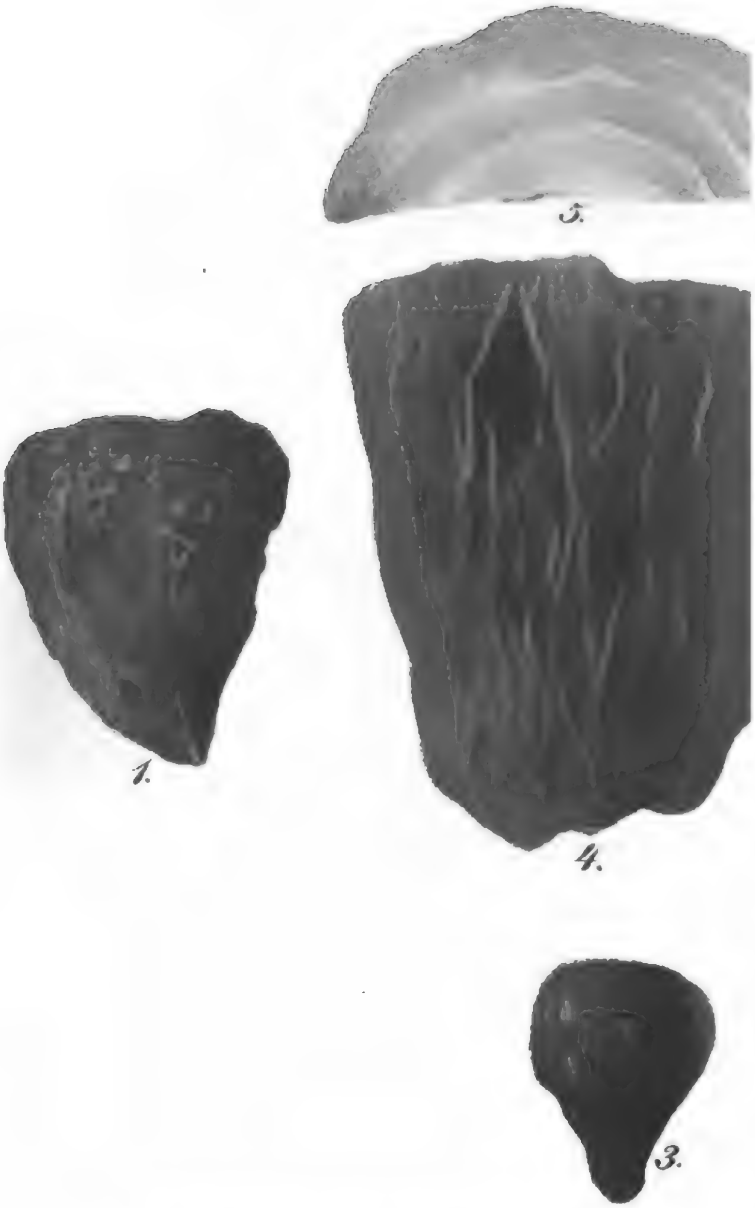
Bonastre.

(Ausz. a. d. Journ. de Pharmacie XIX. 676.)

Es ist kürzlich von Tolu bei Karthagena in der Republik Santa Fe de Bogota ein neuer Tolubalsam angekommen und im Handel verbreitet. Dieser Balsam ist sehr weich und so frisch er auch ist, so enthält er doch keine grofse Menge freier Benzoesäure; denn eine blofse Auskochung mit Wasser reicht hin, um die Säure aufzulösen, die sich beim Erkalten präcipitirt. Obgleich sehr weich, gibt dieser Balsam bei der Destillation keine so grofse Quantität ätherisches Oel, als man erwarten sollte. Dieses Oel ist flüssig und sehr balsamisch. Ein Theil ist leichter als Wasser, während ein anderer Theil den Wänden des Recipienten stark anhängt und bei heftigem Schütteln davon sich ablöst und zu Boden fällt. Sollte ich bei weiterer Untersuchung neue bemerkenswerthe Resultate erhalten, so werde ich solche mittheilen.

Druckfehler.

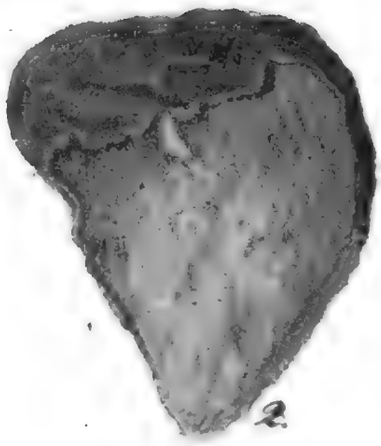
Seite 21 Zeile 7 von oben lies Melamin anstatt Melamid.
— 29 — 7 von oben anstatt der Formel für 1 At. Melam = 6 C + 11 N + 9 H + 2 O lies 6 C + 11 N + 9 H.
Seite 46 Zeile 8 von oben lies cyansaures anstatt cyanursaures.
— 46 — 20 lies cyansaures anstatt cyanursaures.



1. 2. 3. Radix Ipomaeae Purgae W.

4. 5. Rad. Jalapae spuriae (Rad. Ipon.

Digitized by Google



2.

(Rad. Jalap. off.)

Jalapae Desf.?)

ANNALEN
DER PHARMACIE.

X. Bandes zweites Heft.

Erste Abtheilung.

Physik, Chemie und pharmaceutische Chemie insbesondere.

Methode homogenes Licht von grosser Intensität zu erhalten

von

F. H. Talbot.

(The Lond. and Edinb. phil. Mag. and Journ. of Sc. III 35 Jul. 1833.)

Für manche wichtige Versuche in den optischen Wissenschaften ist es sehr wünschenswerth, ein *vollkommen* homogenes Licht von hinreichender Stärke zu erhalten; die nachfolgende Methode erfüllt dieses Desiderat auf eine genügende Weise.

Es ist dazu nur nöthig, ein Stückchen Kochsalz auf den Docht einer Spirituslampe zu bringen und einen Strom Sauerstoffgas durch ein Blasrohr auf die Flamme zu leiten. Das entwickelte Licht ist ganz homogen und von blendender Helle. Wenn man statt des Kochsalzes verschiedene andere Salze nimmt, wie von Strontian, Baryt u. s. w., so erhält man die bekannten durch diese Salze der Flamme mitgetheilten Farben, mit einem weit gröfseren Glanze als durch irgend eine andere mir bekannte Methode.

Beobachtungen über die Umstände, welche eine Entzündung der Kohle in atmosphärischer Luft bei gewöhnlicher Temperatur bewirken können

von

William Hadfield.

(Ausz. a. d. Lond. and Edinb. phil. Journ. 3. Ser. Vol. III 1 Juli 1833)

Die freiwillige Entzündung der Kohle unter gewissen Umständen hat man schon lange beobachtet; doch hat sie noch nicht die verdiente Aufmerksamkeit erhalten, vorzüglich wenn man die ernsthaften Folgen erwägt, welche daraus entstehen können, besonders bei der Fabrikation des Schiefspulvers. Ich werde bei den nachfolgenden Mittheilungen allein auf meine eigenen Beobachtungen mich beschränken.

Wenn 20—30 Cent. Kohle in fein zertheiltem Zustande ruhig in einem Haufen stehen bleiben, so tritt im Allgemeinen eine freiwillige Entzündung ein. Eine solche findet aber selten statt bei der sogenannten *round charcol*, wie die Arbeiter die Kohle in beträchtlich grofsen Fragmenten nennen, es sey denn dafs bedeutende Quantitäten zusammen aufgehäuft sind, in welchem Falle es nicht selten ist. Die Arbeiter schreiben in diesem Falle die Erscheinung meistens dem Umstande zu, dafs die Kohle nach ihrer Produktion nicht genug abgekühlt worden sey. Dieser Grund kann zuweilen, aber nicht immer richtig seyn. Im Gegentheil habe ich Kohle gesehen, welche einige Tage der Luft ausgesetzt war, zum Glühen kam, und bei sorgfältiger Beobachtung in der Zwischenzeit kein Zeichen der Art zu erkennen gab.

In einem Falle war Kohle in Manchester geladen und auf einem Karren zwanzig Meilen (engl.) weit verführt. Der

Fuhrmann hatte so wenig während des Aufladens, ungeachtet seiner Aufmerksamkeit darauf, noch bis Abends 11 Uhr, wo er den Karren verliefs, eine Spur von Brand wahrgenommen. Um 5 Uhr folgenden Morgens wurde er plötzlich geweckt, um seinen Karren zu retten, welchen er in Brand und fast verzehrt fand.

Diese Erfolge lassen sich, wie ich glaube, aus dem Drucke und der Reibung der Kohle erklären; ein Theil derselben wird zu Staube und bildet am Boden eine compakte Masse, wo die freiwillige Entzündung anfängt.

Ich will noch ein Beispiel dieser Entzündung von Kohlen anführen. Ohngefähr 2000 Pf. Kohlen waren zu Cormbrock für Williamson und Comp., Pulverfabrik zu Fernelen bei Buxton geladen. Die Kohle war einige Tage zuvor zubereitet und hatte an der Luft gelegen. Nachdem sie zu Fernelen ausgeladen war, wurde sie am folgenden Tage zum Schiefspulver fein gepulvert. Sie wurde in einen Haufen geworfen und man bemerkte keine Neigung zur Entzündung daran. Dieses war am Sonnabend Abend und am Sonntag stand das Gebäude, welches die Kohle enthielt, in Flammen. Das Feuer konnte nur von der Kohle ausgegangen seyn, da jede andere Ursache, wegen der Schiefspulverfabrik, aufs sorgfältigste vermieden war.

Diese und eine Zahl anderer aus derselben Ursache entstandener Zufälle und die Gelegenheiten, welche sich mir als Kohlenfabrikant darboten, liefsen mich ein besonderes Interesse an diesem Gegenstande nehmen, der auch vom Obersten Aubert so genau gewürdigt worden ist (Brewsters Journal April 1831), um folgende Versuche zu unternehmen.

1. Es wurden 120 Pfund gröblich gepulverte Kohle in ein Fafs gebracht, und in die Mitte der Kohle eine 14 Zoll lange und ½ Zoll im Durchmesser haltende Bleiröhre ge-

stellt, für ein Thermometer. Die Kohle zeigte nach dem Einbringen eine Temperatur von 60° F. Nach zwei Tagen hatte sie eine Temperatur von 74° F. angenommen, und diese sank von da an allmälig bis zu 60°, der Temperatur der umgebenden Luft. Diese Kohle war schon mehre Wochen zuvor verfertigt und der freien Luft ausgesetzt gewesen.

2. In das Fafs wurden 120 Pfund frischer wie oben gepulverter Kohle gebracht. Die Kohle hatte 70° und die Luft 62° F. Temp. Nach 24 Stunden zeigte die Kohle 90°, nach 36 Stunden 110° und nach 48 Stunden 120° F. Von da an nahm die Temperatur ab, und nach noch 48 Stunden war sie 70°, wie im Anfang.

3. Dieselbe Quantität frischer und feiner gepulverter Kohle wurde in das Fafs gebracht. Nach 36 Stunden war die Temperatur zu 130° F. gestiegen, worauf sie nach und nach bis zu 70° F. herabsank.

Die vorstehenden Versuche gaben mir die Ueberzeugung, dafs eine freiwillige Entzündung bei so kleinen Quantitäten von Kohle nicht eintritt. Ich beschlofs also, den Versuch in einem gröfseren Maafsstabe anzustellen.

4. 10 Centner fein gepulverter Kohle wurden in ein Fafs gebracht und wie oben mit einem Thermometer versehen. Die Fafsdauben waren an mehren Stellen durchbohrt, um Luft zuzulassen. Die Kohle hatte 65° F. Temp.; man hatte sich sorgfältig überzeugt, dafs sie frei war von jeder Spur von Entzündung. Sie wurde ohngefähr Morgens 10 Uhr in das Fafs gefüllt; um Mitternacht war die Temp. 90°, am folgenden Morgen 150° und Nachmittags des zweiten Tages war sie zu 180° gestiegen. Mit Erstaunen fand ich zu dieser Zeit, dafs ohngefähr 5—6 Zoll unterhalb der Oberfläche der Kohle eine Verbrennung eingetreten war, und auch ohngefähr in demselben Abstande von der Bleiröhre, obgleich die Temp., wie das Thermometer zeigte, nur 180 — 190° war.

Ich mufs hier die Bemerkung machen, dafs die Verbrennung stets in der Nähe der Oberfläche stattfindet.

Am 13. Oct. 1831 wurde kleine Kohle in einen Haufen geworfen, welcher ohngefähr 10 Quadratfufs bedeckte und 4 Fufs tief war; er mogte zwischen zwei und drei Tonnen wiegen. Nach drei Tagen war die Temp. auf 90° F. gestiegen, obwohl sie anfangs nur 57° war, die Temperatur der Atmosphäre. Am 19ten zeigte die Temperatur 150° und am 20sten trat an mehreren Stellen Verbrennung ein. Es wurde Wasser aufgegossen, und das Feuer war allem Anschein nach wirklich gelöscht; am 21sten aber sah man, dafs der Haufen wieder an mehren Theilen brannte, und er fuhr fort zu brennen, bis er aus einander genommen und in kleinere Haufen vertheilt war.

Dieser Versuch ist für mich der überzeugendste. Die Kohle war zehn bis zwölf Tage vorher fabricirt, ehe sie zusammengehäuft wurde, und hatte in der Zwischenzeit in kleinen Haufen an der Luft gelegen.

Ich sperrte 1 Unze fein gepulverte Kohle mit 2 Quart Sauerstoffgas ab; nach 24 Stunden hatte sich keine Kohlensäure gebildet. Ich habe den Versuch auf dieselbe Art dreimal angestellt und stets dasselbe Resultat erhalten.

Die Möglichkeit der freiwilligen Entzündung der Kohle steht nach dem Vorstehenden also völlig fest, und ich habe mich bemühet, einige Umstände anzugeben, unter welchen sie stattfindet, mit Vermeidung aller theoretischen Spekulation, indem ich mich für jetzt begnügte, die Thatsachen zu erzählen, welche die Versuche ergeben haben.

Versuch zur Erklärung der freiwilligen Entzündung von Kohle

von

John Davies.

(Ausz. a. The London and Edinb. philos. Magaz. and Journ. of Scienc. 3. Ser. Vol. III 19 1833.)

Bei der Bereitung der in Rede stehenden Kohle werden im Allgemeinen kleine Stücke Holz in eisernen Cylindern einer starken Hitze ausgesetzt, um die flüchtigen Bestandtheile für die Fabrikanten von Eisenliquor zu bereiten. Brunners Methode zur Darstellung von Kalium ist mittelst Kali und Kohle, und in Hadfields Fabrik haben wir dieselben Materialien, nur dafs nach Brunners Verfahren, wonach viel Pottasche angewendet wird, man eine grofse Quantität Kalium erhält, während im letztern Falle dieses nur in geringer Menge sich bilden kann, weil alle dabei vorkommende Pottasche nur diejenige Menge ist, welche das Holz enthält als Bestandtheil. Bei Hadfields Kohlenbereitung mufs daher auch etwas Kalium frei werden, welches in den Poren der Kohle eingeschlossen ist, bis Luft und Wasserdunst darauf wirken. Hieraus würde sich leicht erklären, warum die Entzündung nicht in einiger Tiefe des Kohlenhaufens, sondern nahe unter der Oberfläche stattfindet. Oberst Aubert hat gezeigt, dafs zum Entstehen des Phänomens Luft und Feuchtigkeit nothwendige Bedingungen sind. Auch fand er, wie auch Hadfield gezeigt hat, dafs keine Kohlensäure vor dem eintretenden Glühen gebildet wird. Und dieses mufs nach meiner Hypothese eintreten, weil nach derselben der Sauerstoff der Luft, wegen seiner gröfseren Affinität, mit dem Kalium und nicht mit der Kohle sich ver-

binden muſs. Ferner fand Aubert, daſs die Kohle im Verhältniſs zur absorbirten Luft und Feuchtigkeit im Gewicht zunimmt, und dieses muſs ebenfalls nach meiner Erklärung eintreten, da das Alkali schwerer ist als seine metallische Basis. Je früher die Kohle nach ihrer Bereitung gepulvert wird, um so eher und um so beträchtlicher muſs die Entzündung erfolgen. Wird das Pulvern verzögert, so wird das Kalium nach und nach durch Luft und Feuchtigkeit oxydirt, und da die kleinen Theilchen des Kaliums in verhältniſsmäſsig entfernten Zwischenräumen von einander sich befinden, so kann keine beträchtliche Wirkung erfolgen.

Aubert fand ferner, daſs wenn Kohle mit Schwefel zusammengerieben wurde, nie eine Entzündung eintrat. Der Grund davon ist der, daſs während des Reibens das Kalium mit dem Schwefel sich verband.

Die Gegenwart des Kaliums scheint auch aus dem Umstande hervorzugehen, daſs wenn befeuchtete Kohle erhitzt wird, Kohlenwasserstoffgas sich entwickelt, indem der Sauerstoff des zersetzt werdenden Wassers sich mit dem Kalium verbindet und Wasserstoff frei wird. Bei der fortgesetzten Hitze entwickelt sich Kohlenoxydgas, und der früher absorbirte Sauerstoff wird von der metallischen Basis wieder abgeschieden. Diese Erklärung stimmt meiner Ansicht nach genau mit der Ordnung überein, in welcher bei einem solchen Versuche die Gase entwickelt werden.

Alle von Aubert u. Hadfield beobachteten Umstände scheinen daher völlig mit der Annahme übereinzustimmen, daſs die freiwillige Entzündung der Kohle von der Oxydation des Kaliums abhängt, welches bei der Bereitung der Kohle aus dem Holze in Freiheit gesetzt wurde. (? D. R.)

Digitized by Google

Ueber Kali carbonicum e Tartaro

von

C. Bauersachs,

Cand. Pharm., derzeit in Wolfenbüttel.

Bei einer kürzlich vorgenommenen Bereitung des obigen Präparats wurden beide Methoden der Preufsischen Pharmakopöe, sowohl die den rohen Weinstein in einem Tiegel, als auch die, selbigen in Papiertuten zwischen Kohlen in einem Windofen geschichtet, zu verkohlen, angewandt, Bei ersterer Bereitung gaben 72 Unzen 21 Unzen durch Wiederauflösen gereinigtes Salz, bei letzteren 24 Unz. nur 5 ½ Unze, welche geringere Ausbeute durch den nicht zu umgehenden Verlust beim Brennen zwischen Kohlen hervorgerufen wird. Da es vorzüglich darum zu thun war, ein von Chlorwasserstoffsäure freies Präparat zu erhalten, so wurden die auf beide Arten erhaltenen Salze darauf vermittelst salpetersaurer Silberoxydlösung geprüft. Das durch Verkohlen in Papiertuten gewonnene gab eine kaum bemerkbare Reaction zu erkennen, wohl aber eine nicht unbedeutende das im Tiegel bereitete, da doch zu vermuthen stand, dafs letzteres reiner seyn müfste als ersteres, indem in der beim Verbrennen von Buchenkohlen entstehenden Asche stets ein Chlormetall enthalten ist, welches auf das Präparat mit übergehen konnte, da es unmittelbar mit selbiger in Berührung kam.

Bei dem nochmaligen Auflösen des nicht ganz reinen Salzes und Abdampfen bis zur Salzhaut, schien ein Geruch nach Cyanwasserstoffsäure bemerkbar zu werden, welchen Mehrere fanden, der also wohl nicht auf einer Täuschung beruhen konnte. Man schritt nun so fort zur Prüfung auf Cyankalium vermittelst einer oxydhaltigen Eisenoxydullösung, und bekam einen nicht unbedeutenden Niederschlag von Ei-

sencyanürcyanid, welches anzeigte, dafs das vermittelst salpetersauren Silberoxyds erhaltene Präcipitat mehr von Cyan- als von Chlorkalium herrührte, da sich bekanntlich Cyansilber und Chlorsilber gegen Ammoniak und Salpetersäure ganz gleich verhalten, welches sich auch bewies, als man etwas des vom Cyan befreiten Präparats auf Chlorwasserstoffsäure prüfte und sich nur eine geringe Spur darin vorfand.

Da der Gehalt des Präparats an Cyankalium nicht unbedeutend schien, und es als eine gewifs nicht unschädliche Verunreinigung zu betrachten ist, so wurde es der Mühe werth gehalten, eine quantitative Untersuchung zu veranstalten, welche auf folgende Weise vorgenommen wurde Zwei Drachmen des in Frage stehenden kohlensauren Kalis wurden in einer hinreichenden Menge destillirten Wassers gelöst, und so lange eine oxydhaltige Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul hinzugefügt, bis in einer davon abfiltrirten Probe kein Niederschlag mehr entstand, darauf so viel Chlorwasserstoffsäure hinzugesetzt, bis alles ausgeschiedene Eisenoxydul und Eisenoxyd wieder aufgelöst war, und das gebildete Eisencyanürcyanid in schön dunkelblauen Flocken darin herumschwamm und die Flüssigkeit beträchtlich sauer reagirte. Es wurde nun auf ein Filtrum gegeben, der Rückstand gehörig ausgewaschen, getrocknet, gewogen, und es ergab sich eine Gewichtszunahme des Filtrums von 2,5 Gr. Diese 2,5 Gran Eisencyanürcyanid (Berlinerblau) entsprechen 1,256 Gr. Cyan = 1,303 Gr. wasserfreier Cyanwasserstoffsäure = 3,121 Gr. Cyankaliums, welche in 120 Gran des Präparats enthalten waren; dies auf 100 Gr. reducirt gibt 2,600 Gran oder Procente.

Es schien der Mühe werth zu seyn, noch einige Versuche über diesen Gegenstand zu machen, und die Resultate mit den erst erhaltenen zu vergleichen. Selbige bestanden in Folgendem:

Digitized by Google

1. Es wurde Tartarus depur. statt Tart. crud. in einem Tiegel bis zur völligen Verkohlung geglüht; das aus selbigem gewonnene kohlensaure Kali war dem durch Verbrennen in Papiertuten erhaltenen ganz gleich, und enthielt ebenfalls eine geringe Menge Chlorwasserstoffsäure.

2. Zwei Theile Tartar. crud. wurden mit einem Theile Salpeter gemengt und in einem Tiegel durch langsames Eintragen verpufft, und nachdem die Verpuffung beendigt war, einige Zeit geglüht. Das erhaltene kohlensaure Kali war noch ebenfalls vollkommen frei von Cyankalium, und enthielt auch nur eine Spur Chlorwasserstoffsäure.

3. Zu diesem Versuche wurde der unter dem Namen Tartar. albus im Handel vorkommende rohe Weinstein angewandt und wie Nro. 1 im Tiegel verkohlt. Das hierbei erzeugte kohlensaure Kali war aber nicht frei von Cyankalium, doch war der Gehalt höchst unbedeutend und mit Obigem gar nicht zu vergleichen.

4. Da bei der oben angeführten Bereitung 72 Unzen Tartar. crudus genommen waren, selbige aber, da sie einen grofsen Tiegel erforderten, nicht so durchgeglüht werden konnten als eine kleine Menge, so wurden nochmals 4 Unzen Tart. crud. sehr heftig und anhaltend geglüht, um zu sehen, ob dadurch nicht eine theilweise oder gänzliche Zerstörung des sich bildenden Cyans, oder verhindernde Bildung desselben bezweckt werden könnte. Das Resultat entsprach der Erwartung nicht besonders; es enthielt freilich eine weit geringere Menge Cyankalium, aber doch immer noch beträchtlich, um es zum pharmaceutischen Gebrauche untauglich zu machen.

Aus diesen Resultaten ergibt sich, dafs man zur Bereitung des Kali carbonic. e Tartaro den rohen Weinstein entweder in Papiertuten verbrennen oder mit Salpeter verpuffen mufs, um ein cyanfreies Präparat zu erhalten (? D. R.). Der

Gehalt an Cyan rührt von den im rohen Weinstein befindlichen stickstoffhaltigen Körpern her, indem sich der Stickstoff mit der hinreichenden Menge Kohlenstoff der Weinsteinsäure zu Cyan vereinigt, und von dem Kali zu Cyankalium und cyansaurem Kali gebunden wird, welches letztere sich durchs Glühen gleichfalls in Cyankalium umwandelt. Bei den so eben angeführten beiden Bereitungsarten wird man aber wohl annehmen dürfen, dafs bei ersterer während des Verkohlens auch die sich ausscheidende Kohle, da sie mit dem Feuer in unmittelbare Berührung kommt, verbrennt, und dadurch das sich bildende Cyan wieder zersetzt, da auch der erhaltene Rückstand nicht schwarz wie bei dem im Tiegel verbrannten, sondern grünlich weifs ist; bei letzterer, dafs die Salpetersäure des Salpeters das sich bildende Cyan zerstört.

Durch diese Versuche veranlafst wurde in mehreren chemischen und pharmaceutischen Werken darüber nachgeschlagen, und es fand sich in Dulks Uebersetzung und Erläuterung der Preufsischen Pharmacopöe davon Erwähnung, dafs sich Cyankalium bilde, doch führt er an dafs es nur geringe Mengen seyen, und sich selbiges sowohl beim Verkohlen als auch beim Verpuffen mit Salpeter erzeuge, was mit den hier erhaltenen Resultaten nicht übereinstimmt, und die Menge des gebildeten Cyankaliums auch nicht so unbedeutend ist, dafs man darauf nicht Rücksicht nehmen sollte; doch hängt letzteres nur von den gröfseren oder geringeren Mengen stickstoffhaltiger Körper ab, welche den rohen Weinstein begleiten.

Es geht aus dem hier Abgehandelten hervor, dafs es wohl nicht ganz gleich ist, wie man das Präparat darstellt, doch überlasse ich es Sachverständigeren, darüber zu entscheiden, so wie auch, ob ein so stark (2,6 p. G.) mit Cyankalium verunreinigtes Weinsteinsalz zur innerlichen Anwendung verwerflich ist oder nicht, da die Pharmakopöe es zur

Bereitung von Liquor kali carbonici, wie es von den Aerzten gemeiniglich verordnet wird, vorschreibt. *)

Ueber die Darstellung von kohlensaurer Magnesia

von

E. Durand.

(Journ. of the phil. colleg. of pharm. Ann. de chim. T. LIV. p. 312.)

Um vollkommen reine kohlensaure Bittererde, welche beim Glühen sich nicht roth färbt, darzustellen, ist es unumgänglich nöthig, dazu ganz eisenfreie schwefelsaure Bittererde anzuwenden; die kleinste Quantität Eisen verändert die Farbe der Magnesia, besonders wenn sie bei einer sehr hohen Temperatur geglüht wird.

Eine unbestimmte Quantität Bittersalz wird in so viel Wasser aufgelöst als dieses auflösen kann, was bei etwa gleichen Theilen von beiden stattfindet. Wenn das Bittersalz Eisen enthält, so schlägt man dies vorher durch chlorigsauren Kalk (Chlorkalk) oder durch Schwefelammonium nieder. Nachdem die Flüssigkeit vollkommen wasserhell geworden ist, schüttet man sie in eine hölzerne Kufe, welche vermittelst Dampf erhitzt werden kann. Auf 100 Theile Bitter-

*) Diese Erfahrung gibt einen wiederholten Beleg, dafs das *ächte* Sal Tartari der Alten in der Regel cyanhaltig ist, worauf wir schon vor längerer Zeit (Magazin für Pharmacie Bd. 7 S. 242, auch Geigers Handbuch d. Pharmacie Bd. I 4te Aufl. S. 393) aufmerksam machten. Uebrigens taugt die hier ausgeführte Methode, den Cyangehalt quantitativ zu bestimmen, nicht.

D. R.

salz setzt man nun eine Lösung von 125 Theilen krystallisirtem kohlensaurem Natron hinzu.

Das Gemenge muſs so schnell als möglich unter einander gemischt und umgerührt werden, nicht allein um die Bildung von Klumpen, sondern auch um ein länger anhaltendes Waschen zu verhüten. Das Ganze wird bis 80° erhitzt, um allen Ueberschuſs von Kohlensäure zu verjagen, welche etwas Magnesia in Auflösung halten würde. Sobald sich die kohlensaure Bittererde zu Boden gesetzt hat, gieſst man die klare darüber stehende Flüssigkeit ab und wäscht den Niederschlag zwei- oder dreimal mit lauem Wasser, dem man vorher ein wenig (½ p. C.) kohlensaures Kali oder Natron zugesetzt hat, um eine kleine Quantität Kalk zu entfernen, der darin enthalten seyn konnte; man fährt alsdann fort, den Niederschlag mit kaltem Wasser auszuwaschen. Die beiden letzten Waschungen, zum wenigsten die letzte muſs mit destillirtem Wasser gemacht werden. Die ersten Auswaschflüssigkeiten werden abgedampft; sie liefern sehr schöne Krystalle von Glaubersalz.

Wenn die letzten Waschwasser mit reinem Barytsalz keinen Niederschlag mehr geben, so bringt man die kohlensaure Magnesia in groſse Filter von Leinwand und läſst sie 24 — 48 Stunden trocknen. Wenn man die Absicht hat, der Magnesia eine bestimmte Gestalt zu geben, so bringt man sie in hölzerne Formen; diese haben keinen Boden und sitzen auf einem absorbirenden Körper, entweder auf Gyps oder auf breiten mäſsig gebrannten Backsteinen. Das weiche kohlensaure Salz wird mit einem Stück Holz oder Blech von der Gröſse wie die Oeffnung der Form gelinde eingedrückt, so daſs es dieselbe vollkommen ausfüllt und keine hohle Räume bleiben.

Sobald als die Stücke von der Form abgenommen werden können, stürzt man sie um, so daſs sich der absorbi-

Digitized by Google

rende Körper des Wassers so schnell als möglich bemächtigen kann und damit die Theilchen der Magnesia durch ihr eigenes Gewicht nicht zusammenbacken.

Die eigenthümliche Leichtigkeit der kohlensauren Magnesie hängt in hohem Grade von der Schnelligkeit dieser Handgriffe und von dem darauf folgenden raschen Austrocknen in einer geheizten Trockenkammer ab.

Nachdem es vollkommen trocken geworden ist, werden die einzelnen Seiten eines jeden Stückes einem Metallsiebe genähert, welches mit grofser Schnelligkeit, wie die Scheibe auf einer Drehbank oder wie ein Mühlstein und mit Hülfe des nämlichen Mechanismus sich um seine Achse dreht. Die kohlensaure Magnesia wird auf diese Art von allen fremden, ihre Oberfläche beschmutzenden Materien befreit, und diese wird hierdurch vollkommen geglättet. Alle Formen müssen von weifsem Holze seyn und stets reinlich gehalten werden.

Gebrannte Magnesia. Es ist unnöthig, in die Formen die kohlensaure Magnesia zu bringen, die man zu gebrannter bestimmt hat. Man nimmt sie vom Filter, auf welchem sie abgetrocknet worden und bringt sie in die Trockenkammer, auf mit Leinewand bedeckte Rahmen, wo sie sehr schnell ganz trocken wird. In diesem Zustande bringt man sie in cylindrische schwach gebrannte Töpfe von Thon und bedeckt sie sorgfältig mit Deckeln, die man durch Thon vollkommen verschliefst. Diese Töpfe werden in einem Töpferofen gebrannt. Man erhält auf diese Art und Weise beinahe ohne besondere Kosten, eine vollkommen kohlensäurefreie Magnesia; die nämlichen Töpfe können mehrmals gebraucht werden.

Diese calcinirte Magnesia ist gemeiniglich sehr leicht und meiner Meinung nach für die Heilkunst anwendbarer und vorzüglicher als die Magnesia nach Henry. Sie löst sich vollkommen auch in den schwächsten Säuren auf, während die des englichen Chemikers, obwohl ganz rein, nur in

ziemlich starken Säuren löslich ist. Sie ist weniger absorbirend und geeigneter die schwachen Säuren im Magen zu sättigen. Herr Robiquet hat sich in seiner Meinung, dafs die fettähnliche Beschaffenheit der Magnesia von Henry grofsentheils von der hohen Temperatur, der sie ausgesetzt gewesen ist, herrühre, nicht geirrt; dies ist übrigens nicht die einzige Ursache dieser Eigenschaft: sie hängt noch besonders von der Natur des kohlensauren Alkalis ab, das zu ihrer Fällung diente.

Wenn das Bittersalz durch kohlensaures Natron zersetzt worden ist, so zeigt sich die gebrannte Magnesie viel zarter beim Anfühlen als die, welche man unter denselben Umständen vermittelst kohlensauren Kalis erhält.

Dies erklärt sich leicht aus der Schwierigkeit, die letzten Portionen des schwerlöslichen schwefelsauren Kalis durch Waschen zu entfernen, sodann aus der Kiesel- und Thonerde, welche stets Bestandtheile des kohlensauren Kalis ausmachen und die mit der kohlensauren Magnesia niederfallen; die letzteren theilen ihr eine Art von Rauhheit mit, welche die mit Natron niedergeschlagene nicht besitzt.

Die Unreinheit des Bittersalzes und die des zur Auflösung benutzten Wassers tragen ebenfalls dazu bei, ihr diese Eigenschaft zu geben. Wenn das erstere etwas Gyps oder letzteres etwas Chlorcalcium enthält, so wird die Base beider Salze als kohlensaure Verbindung niedergeschlagen.

Nach der folgenden Methode kann man ein reines, schweres, sehr sanft anzufühlendes, der Magnesia von Henry ganz gleiches Präparat darstellen.

Die noch nicht vollkommen trockne kohlensaure Magnesia bringt man in eine viereckige Büchse von starken Brettern, die durch eiserne Banden verbunden sind, man drückt es so gut wie möglich mit den Händen ein und legt ein Stück Holz darauf, welches wie ein Stempel in die Büchse

Digitized by Google

einpafst; durch Anwendung einer Presse wird nun die Magnesia stark zusammengedrückt. Die viereckige Masse, die man auf diese Weise erhält, wird in einen Tiegel von sehr feuerbeständigem Thon gebracht, dessen Form u. Rauminhalt der Gröfse des gepreſsten Stückes kohlensaurer Magnesia entspricht; man setzt einen Deckel auf, der mit feuchter Magnesia verschmiert wird und erhitzt das Ganze bis zur Weifsglühhitze.

Eine Quantität von 30 — 40 Pfund verlangt zum wenigsten ein achtstündiges Brennen. Wenn sie ganz kalt geworden ist, schlägt man sie durch ein sehr feines Sieb. Im Fall der Tiegel wenig oder kein Metalloxyd enthält, ist das Produkt vollkommen weifs, schwer, sehr zart und fettig beim Anfühlen; es mischt sich seiner Dichtigkeit wegen leicht mit Wasser; sie ist zehnfach gröfser als die von gebrannter Magnesia, welche ungepreſst bei einer niedrigeren Temperatur geglüht worden ist. Sie löst sich kaum in schwachen Säuren auf und ist in jeder Hinsicht der so sehr gerühmten des englischen Chemikers ähnlich. Man erhält ein beinahe gleiches Produkt, wenn man die kohlensaure Magnesia anstatt mit einer Presse, in den Töpfen selbst so stark als möglich zusammendrückt.

Die Farbe der Magnesia hängt sehr häufig von der Reinheit der zur Bereitung der Tiegel gebrauchten Erde ab; wenn sie, oder auch nur der Deckel, Eisenoxyd enthalten, so wird die Magnesie, so rein sie auch gewesen seyn mag, von einer kleinen Quantität dieses Oxyds bis in das Innere der Masse durchdrungen; es reicht hin, ihr eine leichte Rosenfarbe mitzutheilen. Diese Färbung ist selbst zuweilen nach noch einem dreimaligen Brennen bemerklich. Es wird deshalb vortheilhaft seyn, wenn das Verfahren im Grofsen ausgeführt werden soll und man ein schönes Produkt erhalten will, dafs man sich Tiegel verschafft, die weder Eisen noch Manganoxyd enthalten.

Abhandlung über den Gerbestoff (Tanninsäure) und die Gallussäuren

von

I. Pelouze.

(Dem Königlichen Institute vorgetragen den 17ten Febr. 1834 und von dem Verfasser für die Annalen eingesandt.)

Es gibt vielleicht kaum eine organische Substanz, über welche mehr Untersuchungen angestellt worden sind als über den Gerbestoff und er ist demohngeachtet in Beziehung auf sein Verhalten einer der Körper, deren Geschichte am lükkenhaftesten und dunkelsten geblieben ist.

Es würde zu lang und zwecklos seyn, die verschiedenen Meinungen anzuführen, welche man über seine Natur geäufsert hat, die verschiedenen mehr oder wenig zusammengesetzten Verfahrungsweisen zu beschreiben, welche man zu seiner Darstellung angegeben findet und die zuweilen so widersprechenden Angaben über seine Eigenschaften aufzuzählen, welche man ihm nach Maafsgabe seiner Reinheit beigelegt hat.

Ich will unmittelbar in die Sache selbst eingehen, indem ich das Verfahren beschreibe, mit Hülfe dessen ich den Gerbestoff erhalten habe.

Ich bediene mich dazu eines sehr einfachen Apparates, welchen die Hrn. Robiquet und Boutron in ihrer Abhandlung über das flüchtige Oel der bittern Mandeln (Ann. de Ph. et de Chim. T. XLIV) beschrieben haben. Dieser Apparat besteht in einem langen und engen an dem oberen Ende vermittelst eines Stopfers verschliefsbaren Trichters, ähnlich dem Vorstofs so wie man ihn bei Destillationen noch zuweilen anwendet; die untere lange und offne Spitze wird

Digitized by Google

vermittelst eines Korks auf eine gewöhnliche Flasche fest eingepafst.

Die enge offne Spitze der Röhre wird zuerst vermittelst eines lockern Dochts von Baumwolle verstopft und man bringt auf diese fein gepulverte Galläpfel. Das Pulver wird schwach zusammengepreſst und wenn sein Volumen die Hälfte von dem ganzen Raume des Trichters einnimmt, so gieſst man nun gewöhnlichen Schwefeläther darauf und füllt den übrigen Raum derselben ganz damit aus. Der Apparat wird unvollkommen verschlossen sich selbst überlassen.

Den andern Tag findet man in der Flasche zwei wohl geschiedene Schichten; die eine obere ist sehr leicht und sehr flüssig, die untere ist sehr schwer, von einer schwachen Ambrafarbe, syrupartig. Man fährt so lange fort, Aether auf die Galläpfel zu gieſsen, bis man kein Zunehmen der dicken schweren Flüssigkeit in der Flasche mehr bemerkt. In letzterem Falle gieſst man die beiden Flüssigkeiten in einen hohen Trichter, dessen Spitze man mit dem Finger verschlossen hat. Man läſst die beiden Flüssigkeiten sich sondern und wenn sich beide Schichten wieder gebildet haben, so läſst man die schwerere in eine Porzellanschale ausflieſsen. Die andere leichte Flüssigkeit besteht groſsentheils aus Aether; man stellt sie zurück, um durch Destillation den Aether wieder daraus zu gewinnen.

Die schwere syrupartige Flüssigkeit wird in der Schale mehrmals mit Aether abgewaschen, man bringt sie zuletzt in einen Trockenofen oder unter die Luftpumpe. Unter Entwickelung von Aether- und Wasserdämpfen bläht sich die Substanz heftig auf, und hinterläſst einen porösen schwammigen, sehr glänzend, wie krystallinischen, zuweilen farblosen, meistens aber schwach gelblichen Rückstand.

Dieser Rückstand ist reiner Gerbestoff, ohne einen bit-

tern oder andern als einen aufserordentlich zusammenziehenden Geschmack.

Die Flüssigkeit, welche auf dem syrupartigen Gerbestoff schwimmt, habe ich nur wenigen Versuchen unterworfen; ich habe mich mit der Ueberzeugung begnügt, dafs sie hauptsächlich aus Aether, Wasser, Gallussäure und wenig Gerbestoff besteht; sie enthält neben diesen noch einige unbestimmte Materien.

Von 100 Theilen Galläpfeln bekommt man nach dem eben beschriebenen Verfahren 35 bis 40 Theile Gerbestoff und man erhält diesen darnach stets in vollkommen reinem Zustande.

Nach den andern Methoden wird er durch die Mittel, welche zu seiner Darstellung dienen, im Gegentheil mehr oder weniger stark verändert, denn es gibt vielleicht keinen Körper, welcher mit einer so grofsen Leichtigkeit wie der Gerbestoff durch beinahe jeden Körper, mit dem man ihn zusammenbringt, Veränderungen ausgesetzt ist. In den Pflanzen und Pflanzenstoffen ist er ferner stets von färbenden Materien begleitet, deren Trennung, sobald er einmal mit demselben in eine Auflösung getreten ist, beinahe unmöglich ist.

Das angegebene Verfahren ist frei von diesen Nachtheilen, denn er wird darnach ohne Anwendung einer Säure oder eines Alkalis, er wird erhalten ohne dafs in seine Auflösung fremde Stoffe sich mischen können.

Es ist hier der Ort, auf den Einfluss aufmerksam zu machen, den die Form der Gefäfse auf das Resultat einer Untersuchung ausüben kann, selbst wenn die Mittel die man dazu benutzt, von derselben Art und der Quantität nach gleich sind. Niemals würde es gelingen, den Gerbestoff durch Behandlung der Galläpfel mit Aether allein, in den gewöhnlichen Gefäfsen darzustellen, denn die dicke syrupartige Auflösung des Gerbestoffs, welche unter diesen Um-

ständen gebildet wird, würde immer in der Pulvermasse verborgen bleiben und zurück gehalten werden, man würde sie durch Abgiefsen nie davon trennen können.

Wenn man den gewöhnlichen wasserhaltigen Aether durch wasserfreien Aether ersetzt und die Galläpfel vorher vollkommen austrocknet, so erhält man keinen Gerbestoff, und wenn auf der andern Seite trockner Gerbestoff mit Aether geschüttelt wird, den man über Chlorcalcium rectificirt hat, so löst sich nur eine sehr kleine Menge davon auf und das übrige schlägt sich als Pulver nieder, während man mit wasserhaltigem Aether in wenigen Augenblicken eine syrupartige sehr dicke Auflösung erhält, vollkommen ähnlich der Flüssigkeit, die man auf dem Boden der Flasche bei seiner Bereitung aus Galläpfeln vorfindet.

Diese Beobachtungen scheinen, wie ich glaube, auf eine natürliche Weise auf die folgende Ansicht über die Ausziehung des Gerbestoffs zu führen.

Von allen Körpern, welche in den Galläpfeln enthalten sind, ist der Gerbestoff derjenige, welcher am löslichsten im Wasser ist und die meiste Verwandschaft zu dieser Flüssigkeit besitzt.

Wenn man nun feingepulverte Galläpfel mit wasserhaltigem Aether zusammenbringt, so bemächtigt sich der Gerbestoff des im Aether enthaltenen Wassers und bildet mit diesem und einer gewissen Menge Aether eine syrupdicke Auflösung. Die obenauf schwimmende Flüssigkeitssäule wirkt auf die syrupdicke Gerbestofflösung wie der Stempel in einer Druckpumpe; sie wird von dieser gezwungen, sich in die Flasche zu begeben. Merkwürdig und eben so leicht zu erklären ist die Farblosigkeit der erhaltenen Flüssigkeit, während wenn man auf den Galläpfelrückstand Wasser wirken läfst, man daraus eine rothbraune Flüssigkeit auszieht, welche alle in den Galläpfeln enthaltene färbende Materien enthält.

Der reine Gerbestoff ist farblos; er besitzt den adstringirenden Geschmack im höchsten Grade, ist geruchlos und wird von Wasser in Menge aufgelöst. Diese Auflösung röthet die Lakmustinktur; sie zerlegt die kohlensauren Alkalien mit Aufbrausen und bildet mit den meisten Metallauflösungen Niederschläge, welche wahre tanninsaure Salze sind. Die Eisenoxydulsalze werden davon nicht getrübt, aber es entsteht damit in Eisenoxydsalzen ein häufiger tiefblauer Niederschlag.

Alkohol und Aether lösen etwas Gerbestoff, aber bei weitem weniger als Wasser, und ihre Fähigkeit ihn aufzulösen nimmt in demselben Verhältnifs ab, als sie reiner oder wasserfreier sind.

Vergebens habe ich versucht, ihn zu krystallisiren; ich habe eine grofse Menge von Lösungsmitteln versucht und konnte mit aller Sorgfalt nicht dahin gelangen. Unter dem Mikroskope besitzt er ein vollkommen gleichförmiges Ansehen; auf einem Platinblech verbrannt hinterläfst er nicht den mindesten Rückstand.

Eine koncentrirte Auflösung von Gerbestoff wird reichlich durch Salzsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure und Arseniksäure gefällt; dieser Niederschlag ist weifs. Kleesäure Weinsäure, Milchsäure, Essigsäure, Citronensäure, Bernsteinsäure und selenige Säure verändern die Auflösung nicht, eben so wenig wird darin durch schweflige Säure ein Niederschlag hervorgebracht.

Salpetersäure mit Gerbestoff erhitzt zerlegt ihn mit Heftigkeit unter Entwickelung salpetrichtsaurer Dämpfe und unter Bildung einer Menge von Kleesäure. Cinchonin-, Chinin-, Brucin-, Strychnin-, Codein-, Narcotin- und Morphinsalze geben mit einer Auflösung von Gerbestoff weifse, im Wasser schwer lösliche Niederschläge, welche aber von Essigsäure leicht aufgenommen werden.

Herr Wittstock hat angegeben, dafs die Morphiumsalze, wenn sie vollkommen frei von Narcotin sind, durch Galläpfelaufgufs nicht gefällt werden; ich habe mich aber sehr oft vergewissert dafs dieser Aufgufs, frisch bereitet, die vollkommen reinen Morphiumsalze eben so gut niederschlägt als die Gerbestofflösung selbst, dafs aber der Aufgufs diese Eigenschaft verliert, wenn er längere Zeit aufbewahrt wird.

Dies rührt ohnstreitig von Gallussäure her, welche in dem Galläpfelaufgufs nach und nach gebildet wird; ich habe es wenigstens bestätigt gefunden dafs diese Säure den Niederschlag, welcher durch einen frischen Aufgufs von Galläpfeln oder eine Auflösung von Gerbestoff in Morphiumsalzen entstanden ist, mit Leichtigkeit wieder auflöst.

Gieſst man Gerbestoff in eine überschüssige Auflösung von Leim, so wird darin ein weifser undurchsichtiger Niederschlag hervorgebracht, welcher *besonders in der Wärme in der darüber schwimmenden Flüssigkeit löslich* ist. Wenn im Gegentheil der Gerbestoff vorherrscht, so vereinigt sich der Niederschlag, anstatt wie vorher sich aufzulösen, zu einer Art von graulichen sehr elastischen hautartigen Substanz.

In beiden Fällen bringt die filtrirte Flüssigkeit in Eisenoxydsalzen eine tiefblaue Färbung hervor.

Ich habe geglaubt, dafs die Unauflöslichkeit der Verbindung des Gerbestoffs mit Leim ein Mittel abgeben könnte, um sich von der Reinheit desselben und der Abwesenheit der Gallussäure in diesem Körper zu versichern, allein da diese Unauflöslichkeit nicht grofs genug ist, so wurde ich auf ein anderes Mittel geführt, welches vollkommen allen Anforderungen entsprach.

Dieses Mittel besteht darin dafs man den Gerbestoff, den man prüfen will, mit einem Stücke durch Kalk enthaarter Haut, also in dem Zustande wie man sie in die Gruben mit

Lohe bringt, in Berührung läfst; man schüttelt von Zeit zu Zeit und filtrirt.

Wenn der Gerbestoff ganz rein ist, so wird er völlig durch das Stück Haut aufgenommen und zwar so vollkommen, dafs das Wasser, in welchem er aufgelöst war, nicht das leiseste Zeichen von Färbung mit Eisenoxydsalzen hervorbringt; es ist geschmacklos und läfst bei dem Verdampfen nicht den mindesten Rückstand. Wenn im Gegentheil dem Gerbestoff Gallussäure beigemischt ist, so färbt die Flüssigkeit, selbst wenn die Säure nur 4 — 5 Tausendtel beträgt, die Eisenoxydsalze sehr bemerkbar blau. Dies ist das beste und vielleicht auch das einzige bekannte Mittel, um sich der Gegenwart dieser Säure in dem Gerbestoffe zu versichern.

Dieser Versuch ist überdies dadurch interessant, dafs er einen grofsen Unterschied zwischen dem Leime und der Haut in Beziehung auf die Wirkung, welche diese beiden Substanzen auf den Gerbestoff äufsern, bemerklich macht. Das Leder kann demnach nicht als eine Verbindung von Leim mit Gerbestoff, sondern als eine Verbindung von Haut mit diesem Körper angesehen werden.

Feinstes Thonerdehydrat mit einer wässrigen Gerbestoffauflösung geschüttelt, vereinigt sich schnell damit und bildet eine sehr schwerlösliche Verbindung, denn die davon abfiltrirte Flüssigkeit färbt die Eisensalze nicht mehr blau; diese Eigenschaft kommt übrigens der Gallussäure ebenfalls zu, so dafs man sie nicht benutzen kann, um die Reinheit von dem einen oder andern dieser Körper zu prüfen. Der bei 120° in einem Trockenofen entwässerte Gerbestoff lieferte, vermittelst des Apparates von Liebig analysirt, folgende Resultate:

Digitized by Google

I.	1,255	Gerbestoff:	2,350	Kohlensäure	und	0,450	Wasser
II.	0,629	—	1,173	—	—	0,248	—
III.	0,560	—	1,037	—	—	0,217	—
IV.	0,433	—	0,810	—	—	0,163	—

Dies gibt für 100 Theile:

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	51,77	51,56	51,20	51,72
Wasserstoff	3,98	4,37	4,29	4,17
Sauerstoff	44,25	44,07	44,51	44,11
	100	100	100	100

Die Atomverhältnisse aus diesen Analysen ergeben folgende Formel, C_6 H_6 O_4; man erhält darnach folgende theoretische Zusammensetzung:

Kohlenstoff	51,18
Wasserstoff	4,18
Sauerstoff	44,64
	100

Die Sättigungskapacität des Gerbestoffs wurde durch die Analyse des tanninsauren Bleioxyds ausgemittelt; dieses Salz war durch Vermischen einer Auflösung von essigsaurem oder salpetersaurem Bleioxyde mit einem Ueberschufs einer Gerbestoffauflösung dargestellt worden. Es bildet sich in diesem Falle ein reichlicher weifser Niederschlag, welcher gewaschen bei 120° getrocknet und verbrannt wurde.

I. 1,602 tanninsaures Bleioxyd, dargestellt aus essigsaurem Bleioxyde, gab 0,549 Bleioxyd.

II. 0,808 desselben Salzes, vermittelst salpetersauren Bleioxyds bereitet, lieferte 0,278 Oxyd.

Das Atomgewicht des Gerbestoffs ist nach der ersten Analyse 2672, nach der andern 2732.

Auf der andern Seite wurde von 1 Grm. tanninsaurem Bleioxyd 1,205 Kohlensäure und 0,263 Wasser erhalten. Die

Formel C_{18} H_{18} O_{12} gibt für das Atomgewicht die Zahl 2688,204.

In der sehr wahrscheinlichen Voraussetzung, dafs dieses Salz neutrales Salz ist, repräsentirt diese Formel ein Atom Gerbestoff. Sie ist überdies völlig mit der Analyse des tanninsauren Eisenoxyds übereinstimmend.

Hr. Berzelius hatte für den Gerbestoff schon dieselbe Formel und die nämliche Sättigungskapacität gefunden, die aus meinen Versuchen sich herausstellt; allein er hatte seine Resultate als einer Wiederholung bedürftig mitgetheilt, weil er über die Reinheit seines Gerbestoffs nicht völlige Gewifsheit hatte und weil die verschiedenen Analysen unter einander Abweichungen zeigten, die mit einer strengen Genauigkeit unverträglich waren.

1,073 tanninsaures Eisenoxyd, durch Niederschlagung einer Auflösung von Gerbestoff mit schwefelsaurem Eisenoxyd, wurden gewaschen, bei 120° getrocknet und mit wiederholtem Zusatz von Salpetersäure geglüht.

Der Rückstand von Eisenoxyd wog nach dem Glühen 0,129, woraus man die Zahl 7959 erhält; sie drückt die Menge Gerbestoff aus, welcher sich mit 1 Atom Eisenoxyd verbindet. Man sieht aber leicht, dafs diese Zahl 3 Atome Gerbestoff ausdrückt; in der That erhält man 2688,198 X 3 = 8064,594, welche tetztere sich der gefundenen aufserordentlich nähert. Die Formel für dieses Salz ist demnach

$$F_2\ O_3 + (C_{18}\ H_{18}\ O_{12})^3$$

Die Zusammensetzung ist noch dadurch merkwürdig, indem sie zeigt, dafs der Gerbestoff sich genau wie die am besten karakterisirten Säuren verhält, indem er sich mit den Metalloxyden nach denselben Sättigungsgesetzen verbindet.

Es ist das tanninsaure Eisenoxyd, welches eigentlich den Hauptbestandtheil der Dinte bildet, denn aufserdem dafs in frischbereitetem Galläpfelaufguſs nur sehr wenig Gallussäure

Digitized by Google

enthalten ist, zerlegt sich die Verbindung der letzteren mit Eisenoxyd sehr schnell, wenn sie mit Wasser zum Sieden erhitzt wird.

Das tanninsaure Antimonoxyd stellt einen weifsen gallertartigen Niederschlag dar; er ist sehr schwerlöslich und ist genau zusammengesetzt wie das tanninsaure Eisenoxyd; seine Formel ist $Sb_2 O_3 + T^3$

Wenn man eine sehr verdünnte Auflösung von Gerbestoff der Luft ausgesetzt stehen läfst, so verliert sie nach und nach ihre Durchsichtigkeit und läfst eine krystallinische Substanz niederfallen, welche eine schwach graue Farbe besitzt. Der Hauptbestandtheil dieses Niederschlags ist Gallussäure. Wenn man sich diese Säure im reinen Zustande verschaffen will, so genügt es, diesen Niederschlag in kochendem Wasser wieder aufzulösen und die Auflösung mit etwas Blutkohle zu behandeln.

Wenn man diesen Versuch in einer graduirten Röhre anstellt und die Luft durch Sauerstoffgas ersetzt, so wird letzteres langsam absorbirt und an seine Stelle tritt eine der absorbirten Menge gleiches Volum Kohlensäure.

Man sieht nach einigen Wochen die ganze Flüssigkeit mit zahlreichen und ungefärbten krystallinischen Nadeln von Gallussäure durchzogen.

Wenn der Sauerstoff von einer Gerbestoffauflösung abgeschlossen ist, so kann man sie ohne die geringste Veränderung aufbewahren, wenigstens eine Auflösung dieser Art, in einer mit Quecksilber gesperrten Glocke sich selbst überlassen, ist nach Verlauf von 7 Monaten eben so farblos wie im Anfang und es hat sich darum keine Gallussäure gebildet. Herr Chevreul hat eine ähnliche Beobachtung hinsichtlich eines Galläpfelaufgusses gemacht; er bemerkte, dafs er, in einem wohlverschlossenen Gefäfse aufbewahrt, im Verlauf von 3 Jahren nicht die geringste Veränderung erlitten hatte.

Die Galläpfel geben an Wasser etwa 50 p. C. lösliche Substanzen ab, unter welchen sich etwa 40 p. C. Gerbestoff und nach Richter 3½ p. C. Gallussäure befindet; man weifs aber, dafs sie beinahe 20 p. C. dieser Säure liefern können, wenn man die Auflösung an der Luft einer von selbst erfolgenden Zersetzung überläfst. Es kann mithin der gröfste Theil der hiernach erhaltenen Gallussäure nicht fertig gebildet darin vorhanden seyn, noch weniger können 5—6 p. C. extractartige Materie Veranlassung zu der Bildung einer so reichlichen Menge Säure seyn.

Dieser Schlufs, zu welchem ich a priori und noch vor der Ausführung der so eben beschriebenen Versuche gekommen war, steht mit denselben und allen Thatsachen die man darüber kennt, im vollkommensten Einklange, so dafs mir die Bildung von Gallussäure aus Gerbestoff bei Zutritt der Luft und unter Mitwirkung des Wassers keineswegs auffallend vorkommen konnte.

Es ist selbst wahrscheinlich, dafs die kleine Quantität Gallussäure, die man direkt aus den Galläpfeln durch starken Alkohol erhält, von einer Veränderung herrührt, welche sie bei ihrem Austrocknen an der Luft erleiden. Es ist keinem einzigen Chemiker unbekannt, dafs nach allen Verfahrungsarten die Gallussäure darzustellen diejenige die gröfste Ausbeute gibt, nach welcher man gepulverte und feuchte Galläpfel an der Luft schimmeln läfst. Uebrigens scheint der hierbei entstehende Schimmel von dem Gerbestoffe selbst nicht herzukommen, denn die mit Aether von allem Gerbestoff befreiten Galläpfel liefern ihn ebenfalls und auf der andern Seite geben wässrige Auflösungen von Gerbestoff unter diesen Umständen beinahe reine Gallussäure.

Gallussäure.

In Frankreich betrachtet man gewöhnlich als reine Gallussäure die weifse krystallisirbare Substanz, welche man in

Digitized by Google

reichlicher Menge aus einem Galläpfelaufguſs erhält, der einer von selbst erfolgenden Zersetzung an der Luft überlassen worden war. Hr. Berzelius theilt diese Ansicht nicht, er hält diese Säure für eine chemische Verbindung von Gallussäure mit Gerbestoff, von welchem sie durch Destillation befreit werden muſs; wenn man sie rein erhalten will.

Hr. Braconnot erkannte später, daſs die sublimirte Säure Eigenschaften besitzt, wodurch sie sich von der gewöhnlichen Gallussäure wesentlich unterscheidet und die sie als eine besondere Verbindung charakterisiren, welcher er den Namen Pyrogallussäure gegeben hat. Diese Abweichung der Ansichten über die wahre Natur der Gallussäure ist die Ursache der zahlreichen Verschiedenheiten, welche bei allen Chemikern bemerkbar ist, die sich mit diesem Gegenstande beschäftigt haben. Die in dieser Abhandlung enthaltenen Thatsachen und Analysen sind völlig in Uebereinstimmung mit den Ansichten Braconnots. Die Gallussäure wird durch Destillation gänzlich verändert, sie gibt zur Entstehung einer pyrogensauren Veranlassung, welche in ihrer Zusammensetzung und in ihren Eigenschaften gänzlich von dem Körper abweicht, aus dem sie entstanden ist. Der Name Pyrogallussäure, welcher ihr von Braconnot gegeben wurde, kommt ihr demnach mit allem Rechte zu, denn sie unterscheidet sich von der Gallussäure auf eine ganz ähnliche Art wie die Citronensäure von der Pyrocitronensäure.

Die reine Gallussaure, völlig von Gerbestoff befreit, schlägt eine Leimlösung nicht nieder. Sie krystallisirt in langen seidenartigen Nadeln von schwach säuerlichem styptischem Geschmack; sie bedarf nach Braconnot 100 Theile kaltes Wasser zu ihrer Auflösung. Sie ist im Alkohol löslicher als wie im Wasser und wird ebenfalls, obwohl in geringer Menge, vom Aether aufgenommen.

Sie bildet mit Eisenoxydsalzen einen tiefblauen Nieder-

schlag, welcher viel löslicher ist als das tanninsaure Eisenoxyd. Dieser Niederschlag löst sich in der Hälte nach und nach in der Flüssigkeit auf, in welcher er sich gebildet hat. Sie entfärbt sich nach einigen Tagen beinahe gänzlich. Schwefelsäure entzieht nach und nach der Gallussäure den gröfsten Theil des Eisenoxyds und letztere scheidet sich aus der Flüssigkeit, in welcher durch Zersetzung von einem Theile der Gallussäure das Eisen in Oxydul zurückgeführt worden ist, krystallinisch ab.

Dieselbe Zersetzung wird in einigen Minuten hervorgebracht, wenn man gallussaures Eisenoxyd mit Wasser zum Kochen erhitzt, und in diesem Falle entwickelt sich Kohlensäure. Der Gerbestoff zeigt eine ähnliche Wirkung. Jedenfalls zeigt der Zusatz von Blutlaugensalz, wodurch in der Flüssigkeit ein grünlicher Niederschlag entsteht, dafs das Eisenoxyd zu Oxydul zurückgeführt worden ist.

Die Gallussäure schlägt die Salze der organischen Basen nicht nieder. Mit Baryt, Strontian u. Kalk bildet sie weifse Niederschläge, welche in einem Ueberschusse von Säure löslich sind und in prismatischen, seidenartigen, an der Luft unveränderlichen Nadeln krystallisiren.

Diese Salze besitzen, so wie schon Chevreul beobachtet hat, sehr wechselnde Farben; man hat sie von einer grünen bis zur dunkelrothen Farbe und sie zerlegen sich, wenn sie bei Gegenwart einer freien Base der Luft ausgesetzt werden.

Kali, Natron und Ammoniak bilden mit Gallussäure sehr lösliche Salze; sie sind, wenn man sie vor der Einwirkung der Luft oder des Sauerstoffs schützt, ganz farblos, aber sie färben sich unter sehr bemerkbarer Absorbtion dieses Gases, sobald sie demselben ausgesetzt werden, sehr bald tief dunkelbraun. Gieſst man in eine Auflösung von Gallussäure salpeter- oder essigsaures Bleioxyd, so entsteht ein weifser Nie-

Digitized by Google

derschlag, dessen Farbe durch den Zutritt der Luft keine Veränderung erleidet.

Die Gallussäure, im Wasser gelöst und in offenen Gefäfsen sich selbst überlassen, zerlegt sich. Es entsteht Schimmel und eine schwarze Substanz, welche Döbereiner für Ulmin hält. Diese Zersetzung findet in wohlverschlossenen Gefäfsen nicht statt.

Krystallisirte Gallussäure, einer gelinden Wärme ausgesetzt, verwittert und zeigt eine Art von Efflorescenz.

2,000 Grm. verloren bei 120° 0,189 Wasser = 9,45 p. C.

Dieselbe Säure, im getrockneten Zustande der Analyse unterworfen, lieferte folgende Resultate:

I.	0,644	Säure	gab	1,170	Kohlensäure	und	0,218	Wasser
II.	0,362	—	—	0,658	—	—	0,116	—
III.	0,426	—	—	0,772	—	—	0,140	—

In 100 Theilen enthält sie mithin:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	50,23	50,25	50,10
Wasserstoff	3,75	3,55	3,64
Sauerstoff	46,02	46,20	46,26
	100	100	100

1,017 gallussaures Bleioxyd gaben 0,572 Oxyd
1,183 — — — 0,675 —

Nach der einen Analyse ist das Atomgewicht der Säure 1084,8, nach der andern 1049.

Ferner lieferten 1,310 gallussaures Bleioxyd 0,190 Wasser und 1,020 Kohlensäure. Wenn man das Bleioxyd abzieht, so erhält man für die damit verbundene Säure folgende Zahlen:

Kohlenstoff	49,56
Wasserstoff	3,70
Sauerstoff	46,74
	100

Digitized by Google

Diese Zusammensetzung ist identisch mit der bei 120° getrockneten krystallisirten Säure; sie entspricht der Formel C_7 H_6 O_5, welche ebenfalls genau das Atomgewicht dieser Säure ausdrückt. Man hat

			in 100
7 C	=	535,066	49,89
6 H	=	37,438	3,49
5 O	=	500,000	46,62
		1072,604	

100 Theile krystallisirter Gallussäure verlieren beim Austrocknen 9,45 Wasser, eine Quantität, welche genau einem Atom entspricht. Diese Krystalle entsprechen mithin der Formel C_7 H_6 O_5 + H_2 O; im getrockneten Zustande verbinden sie sich mit Basen, ohne weiter etwas abzugeben.

Die Wirkung der Wärme auf die Gallussäure ist sehr merkwürdig, nicht allein durch die Natur der neuen Produkte, die hierbei entstehen, sondern auch durch die grofse Verschiedenheit derselben, welche durch eine kaum bemerkbare Aenderung in dem Temperaturgrade bedingt wird. Diese Wirkung verbreitet ein unzweideutiges Licht auf die wahre Natur der Gallussäure, auf die Beziehung, in welcher sie zu dem Gerbestoffe, zu der Pyrogallussäure und zu einer andern neuen Säure steht, zu deren Entdeckung ich durch eine lange und aufmerksame Beachtung aller bei dieser Zersetzung sich zeigenden Verhältnisse geführt worden bin.

Wenn man trockne Gallussäure in einer Retorte, deren Hals stark geneigt ist, in einem Oelbade erhitzt, so bemerkt man einige Augenblicke darauf, nachdem ein in das Oel getauchter Thermometer 210 bis 215° anzeigt, eine reichliche Entwickelung eines Gases, welches nichts anderes als reine Kohlensäure ist; in der nämlichen Zeit überzieht sich der obere Theil der Retorte mit einer unzähligen Menge krystallinischer Blätter von glänzender Weifse. Man bemerkt nicht

Digitized by Google

die kleinste Spur Wasser oder von empyreumatischen Substanzen, und in der Retorte selbst bleibt kein oder nur ein unwägbarer Rückstand.

Wenn, anstatt die Temperatur bei 215° zu erhalten, die Retorte so schnell als möglich auf 240 — 250° erhitzt wird, wenn man das Oel kochen läfst, so bildet sich ebenfalls noch Kohlensäure, allein von den oben erwähnten Krystallen zeigt sich nicht die kleinste Spur, man bemerkt die Entstehung von Wasser, welches an den Wänden der Retorte herabfliefst und auf dem Boden derselben findet man eine beträchtliche Menge einer schwarzen glänzenden geschmacklosen unauflöslichen Materie. Auf den ersten Anblick ist man leicht geneigt, diesen Körper für Kohle zu halten, aber es ist eine wahre Säure, fähig, mit den verschiedenen Basen Salze zu bilden; sie neutralisirt diese Basen vollkommen und löst sich schon in der Kälte und ohne Rückstand in einer schwachen Kali- oder Natronlauge auf.

Die weifse bei 215° sublimirte Substanz ist reine Pyrogallussäure.

Die schwarze Materie werde ich Metagallussäure nennen und ihre Eigenschaften später näher beschreiben. Die erste dieser Säuren besitzt folgende Zusammensetzung, $C_6\ H_6\ O_3$.

Das Verhältnifs der Elemente der andern ist $C_6\ H_4\ O_2$.

In dem einen Falle, wenn man die Gallussäure auf 215° erhitzt, zerfällt sie vollständig in Kohlensäure und Pyrogallussäure, in dem andern, wo man sie der Temperatur des kochenden Oels aussetzt, wird sie in Wasser, Kohlensäure und Metagallussäure zersetzt.

Diese Verwandlungen lassen sich am bestimmtesten durch die folgenden Gleichungen ausdrücken:

1) bei 215° $C_7\ H_6\ O_5 = CO_2 + C_6\ H_6\ O_3$

2) bei 250° $C_7\ H_6\ O_5 = CO_2 + H_2\ O + C_6\ H_4\ O_2$

Die Erscheinungen, welche die Gallussäure darbietet, sind mithin genau die nämlichen, welche unter denselben Umständen die Mekonsäure zeigt. Hr. Robiquet hat bewiesen, dafs die letztere Säure eine reichliche Menge Kohlensäure entwickelt, wenn man sie mit Wasser kocht oder im trocknen Zustande einer Temperatur von 220° aussetzt und dafs sich in beiden Fällen eine neue Säure erzeugt, verschieden in ihren Eigenschaften von derjenigen, die zu ihrer Bildung gedient hat; nach der Analyse des Herrn Liebig kann man die letztere als Mekonsäure betrachten, minus einer gewissen Quantität Kohlensäure. Die neue Säure einer höhern Temperatur ausgesetzt, entwickelt bei 250° eine neue Quantität Kohlensäure und es entsteht eine dritte Säure, welche von Hr. Robiquet, der sie entdeckte, Pyromekonsäure genannt worden ist.

Eine mit Aufmerksamkeit verfolgte Untersuchung der Wirkung der Wärme auf den Gerbestoff wurde hierdurch sehr wichtig, denn sie konnte auf die Geschichte dieser sonderbaren Substanz ein klares Licht verbreiten. Ich habe mich überzeugt, dafs er, der Hitze des kochenden Oel ausgesetzt, sich in Wasser, in reine Kohlensäure und in einen Rückstand zerlegt, der alle Eigenschaften der reinen Metagallussäure besitzt.

Wenn man den Gerbestoff nur bis 210 — 215° erhitzt, so erhält man ebenfalls Kohlensäure, Pyrogallus- und Metagallussäure, also genau die nämlichen Produkte, welche die reine Gallussäure liefert, mit dem einzigen Unterschiede, dafs bei diesen die Bildung der Metagallussäure umgangen werden kann. Bei dem Gerbestoffe kann aber die Bildung der Metagallussäure nicht vermieden werden, welche Sorgfalt man auch anwenden mag, um die Temperatur so niedrig und so konstant zu erhalten als die Reaktion um vor sich zu gehen nur erlaubt.

Die Ursache liegt ohnstreitig darin, dafs die Bildung von Wasser um einige Grade der Bildung der Pyrogallussäure vorhergeht, denn nur in diesem Falle kann sich die Metagallussäure allein bilden, da sie, wie man aus den Formeln sieht, Pyrogallussäure minus einer gewissen Quantität Wasser ist.

Wie dem auch seyn mag, so sind die einzigen Produkte, welche durch die Wirkung der Wärme aus Gallussäure und Gerbestoff hervorgehen, Wasser, Pyrogallus-, Metagallussäure und Kohlensäure.

Wenn man die Pyrogallussäure einer Temperatur aussetzt, die einige Grade höher als ihr Siedepunkt ist, so erhält man daraus Wasser und Metagallussäure, ohne eine Spur Kohlensäure.

Ich habe mich nicht allein begnügt, die Bildung dieser verschiedenen Produkte zu bestätigen; ich habe sie dem Gewichte nach mit aller Sorgfalt bestimmt und mich versichert, dafs die folgenden Gleichungen genau das Resultat der Versuche repräsentiren.

$$\underbrace{C_{36}\ H_{36}\ O_{24}}_{\text{Gerbestoff}} = \underbrace{C_{33}\ H_{22}\ O_{11}}_{\text{Metagallussäure}} + \underbrace{C_3\ O_6}_{\text{Kohlensäure}} + \underbrace{H_{14}\ O_7}_{\text{Wasser}}$$

$$\underbrace{C_6\ H_6\ O_5}_{\text{Pyrogallussäure}} = \underbrace{C_6\ H_4\ O_2}_{\text{Metagallussäure}} + \underbrace{H_2\ O}_{\text{Wasser}}$$

$$\underbrace{C_7\ H_6\ O_5}_{\text{Gallussäure}} = \underbrace{CO_2}_{\text{Kohlensäure}} + \underbrace{C_6\ H_6\ O_3}_{\text{Pyrogallussäure}}$$

$$C_7\ H_6\ O_5 = CO_2 + H_2O + C_6\ H_4\ O_2$$

Möge es mir erlaubt seyn, auf die Nothwendigkeit einer genauen Bestimmung der Temperatur hinzuweisen, welcher man die organischen Substanzen aussetzt, so wie auf die

nicht geringere Wichtigkeit, welche auf die stufenweise Erhöhung derselben gelegt werden mufs.

Man hatte bis jetzt wohl die Wirkung der Wärme auf die Gallussäure und den Gerbestoff gekannt, allein die bestimmten und scharf begrenzten Resultate, die ich beschrieben habe, mufsten allen Beobachtern zeither entgehen, weil sie keine Rücksicht auf die Temperaturgrade und auf die Unerläfslichkeit genommen haben, mit derselben nur stufenweise zu steigen und beständig bei dem Punkte zu erhalten, wo eine Veränderung bemerkbar wird.

Die beste Methode, die einzige rationelle, um die Wirkung der Wärme auf eine organische Substanz zu erforschen, besteht darin, dafs man diese Substanz mit einem Bade umgibt, dessen Temperatur langsam und gleichförmig zunimmt.

Sobald irgend eine Erscheinung sich zeigt, mufs man sogleich das Feuer mäfsigen und man erhält es auf einem und demselben Grade, während der ganzen Dauer dieser Erscheinung.

Die Produkte werden gesammelt und untersucht; man fährt alsdann fort, das in der Retorte Zurückgebliebene weiter zu erhitzen, bis sich wiederum eine neue Erscheinung zeigt.

Indem ich auf diese Weise zuerst den Gerbestoff und die verschiedenen Gallussäuren und darauf einige andere Substanzen untersucht hatte, bin ich zu der Entdeckung eines allgemeinen Gesetzes über die Erzeugung der Pyrogensäuren gelangt; es hat mich auf neue Resultate geführt, die einen der verwickeltsten Punkte der Chemie auf eine auffallende Weise vereinfachen.

Ellagallussäure (acide ellagique).

Ich habe mir nur eine geringe Menge dieser Substanz verschaffen können; sie bildet sich nach Herrn Chevreul

Digitized by Google

zu gleicher Zeit mit Gallussäure, wenn man einen Galläpfelaufguſs der Luft aussetzt. Wenn man das Gemenge beider mit kochendem Wasser auswäscht, so löst sich die Gallussäure auf und die Ellagallussäure, welche zurückbleibt, wird nun rein erhalten, wenn man sie in schwacher Kalilösung auflöst und mit einer Säure niederschlägt.

Bei 120° verliert die Ellagallussäure 11,7 Procent ihres Gewichts Wasser.

0,440 Gr. trock. Säure liefert. 0,888 Kohlens. u. 0,107 Wasser
0,424 » — — — 0,868 — — 0,095 —

Darnach hat man

	I.	II.
Kohlenstoff	55,80	55,69
Wasserstoff	2,66	2,48
Sauerstoff	41,54	41,83
	100	100

Diese Zahlen entsprechen der Formel $C_7 H_4 O_4$ und wenn man annimmt, daſs sie 1 Atomgewicht ausdrückt, so ist die krystallisirte Ellagallussäure $C_7 H_4 O_4 + H_2 O$. Sie unterscheidet sich demnach von der Gallussäure darin, daſs sie die Bestandtheile eines Atoms Wasser weniger enthält. Der folgende Versuch kann als eine vollständige Bestätigung der Analyse angesehen werden.

Nachdem zu wiederholten Malen der krystallinische in einem Galläpfelaufguſs erzeugte Absatz mit kochendem Wasser gewaschen worden war, behandelte ich den Rückstand mit Aetzkali und sättigte die Flüssigkeit nach der Filtration mit Salzsäure, um das ellagallussaure Salz zu zersetzen und die Säure niederzuschlagen; aber anstatt der Ellagallussäure erhielt ich eine reichliche Krystallisation von Gallussäure.

Ich glaubte, dieselbe Erscheinung mit einer andern Ellagallussäure wieder hervorbringen und ihr auf diese Weise diejenige Quantität Wasser wiedergeben zu können, welche

ihr zur Verwandlung in Gallussäure fehlt, aber es gelang nicht; stets wurde daraus wieder Ellagallussäure erhalten. In jedem Falle, zweifle ich nicht, dafs bei häufiger Wiederholung dieses Versuchs, wenn man die Concentration oder die Stärke der Kalilauge oder der Säure wechseln läfst, diese Erscheinung, so wie ich sie angegeben habe, sich wieder zeigen mufs. Der Mangel an Substanz verhinderte mich, diesen Versuchen eine gröfsere Ausdehnung zu geben.

Pyrogallussäure.

Es ist, wie der Name schon andeutet, diejenige Säure, welche durch die Wirkung der Wärme aus Gallussäure hervorgeht. Ich habe schon erwähnt, dafs die zu ihrer Bildung nöthige Temperatur 210 — 220° beträgt und dafs, wenn man diese Grenze überschreitet, wenn man z. B. bis 240 — 250° erhitzt, dafs in diesem Falle nicht die kleinste Spur hervorgebracht wird; in letzterem Falle wird eine andere Säure gebildet, die ich Metagallussäure genannt habe.

Die Darstellung derselben verlangt deshalb viele Vorsicht. Am besten gelingt sie, wenn man die mit Gallussäure zur Hälfte angefüllte Retorte in ein Oelbad setzt und eine Thermometer in letzteres einsetzt, nach welchem die Temperatur jeden Augenblick geregelt werden kann. Wenn man über freiem Feuer arbeitet, so ist ein Bad von Chlorzink dem Oelbade vorzuziehen.

Die durch Sublimation erhaltene Gallussäure ist blendend weifs wie Schnee; sie bildet sehr verlängerte Blättchen oder Nadeln, ist aufserordentlich leicht im Wasser und auch im Alkohol und Aether löslich.

Ihre Wirkung auf Lakmuspapier ist sehr schwach und die Röthung kaum sichtbar.

Sie schmilzt gegen 115° und kommt bei 210° ins Sieden; ihr Dampf ist geruchlos und schwach stechend.

Digitized by Google

Bei 250° schwärzt sie sich stark, entläfst Wasser und gibt einen reichlichen Rückstand von Metagallussäure.

Kali, Natron, Ammoniak bilden mit der Pyrogallussäure im Wasser sehr lösliche Salze Das Kalisalz krystallisirt in rhomboedrischen Tafeln von grofser Weifse.

Die Pyrogallussäure trübt Strontian- u. Barytwasser nicht; sie färbt sich bei Gegenwart von löslichen Metalloxyden nur dann, wenn Sauerstoff oder Luft freien Zutritt haben.

Gieſst man schwefelsaures Eisenoxyd in eine warme oder kalte Auflösung von Pyrogallussäure, so wird das Oxyd augenblicklich in Oxydul zurückgeführt, die Flüssigkeit nimmt eine sehr schöne rothe Farbe an, ohne die kleinste Spur eines Niederschlags fallen zu lassen. Es bildet sich keine Kohlensäure, so wie es bei dem Gerbestoffe und der Gallussäure unter denselben Umständen geschieht.

Wenn man anstatt der freien Säure ein lösliches pyrogallussaures Salz oder Eisenoxydhydrat anwendet, so erhält man eine Flüssigkeit und einen Niederschlag von einer sehr dunkeln blauen Farbe.

Krystallisirte Pyrogallussäure verliert beim Schmelzen nichts von ihrem Gewichte. Die Krystalle, welche die vorsichtige Destillation des Gerbestoffs liefert, sind in ihren Eigenschaften und in ihrer Zusammensetzung durchaus die nämlichen wie die, welche durch Sublimation die Gallussäure liefert.

I. 0,583 Pyrogalluss. lieferten 1,205 Kohlens. u. 0,256 Wasser
II. 0,880 — — 1,830 — — 0,386 —
III. 1,160 — — 2,425 — — 0,500 —

Dies gibt für 100 Theile:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	57,14	57,49	57,80
Wasserstoff	4,86	4,86	4,78
Sauerstoff	38,00	37,65	37,42
	100	100	100

Die zu den beiden ersten Analysen verwendete Säure war aus Gallussäure, die der dritten mit Pyrogallussäure angestellt, welche die Destillation von Gerbestoff geliefert hatte.

Die Formel C_6 H_6 O_3 ergibt sich aus diesen Versuchen. Es ist die nämliche welche Berzelius seit langer Zeit für ihre Zusammensetzung gegeben hat, aber er hatte nur die Säure analysirt, welche ihm die trockne Destillation der Gallussäure lieferte; die Pyrogallussäure aus dem Gerbestoffe ist bis jetzt nicht analysirt worden. Einige Chemiker sind selbst der Meinung gewesen, dafs letztere von der Pyrogallussäure verschieden sey.

Für die Sättigungskapacität dieser Säure, so wie sie die Analyse des neutralen Bleisalzes ergibt, erhielt ich die Zahlen 791 und 795; sie fallen mit dem Atomgewicht, welches die Theorie anzeigt, zusammen.

Die theoretische Zusammensetzung ist:

			100 Th.
C_6	=	458,628	57,61
H_6	=	37,438	4,70
O_3	=	300,000	37,69
		796,066	

Metagallussäure *).

Man verschafft sich diese neue Säure, wenn man den Gerbestoff oder Gallussäure einer Temperatur von 250° aussetzt. Sie bleibt in dem Destillirgefäfse in Gestalt einer schwarzen, sehr glänzenden, geschmacklosen und im Wasser gänzlich unlöslichen Masse zurück. Kali, Natron, Ammoniak und Yttererde lösen sie hingegen mit Leichtigkeit auf. Gießt man in diese Auflösungen eine Säure, so schlagen sich

*) Diese Säure könnte man auch Melogallussäure nennen, ein Name, welcher zugleich an die schwarze Farbe derselben erinnern würde.

schwarze Flocken nieder, welche genau die nämliche Zusammensetzung besitzen wie die auf trockenem Wege erhaltene Säure.

Das metagallussaure Kali, durch Kochen einer Kalilauge mit überschüssiger gallertartiger Säure dargestellt, verändert die Pflanzenfarben nicht; es schlägt die Blei-, Eisen-, Kupfer-, Magnesia-, Zink-, Silber-, Kalk-, Baryt- und Strontiansalze schwarz nieder.

Kohlensaures Kali und Natron werden von Metagallussäure unter Aufbrausen zersetzt, aber sie besitzt keine Wirkung auf den kohlensauren Baryt, selbst nicht auf Barytwasser, ohne Zweifel ihrer grofsen Unlöslichkeit wegen und weil der metagallussaure Baryt eben so schwerlöslich ist.

I. 0,285 Grm. durch Destillation von Gallussäure erhaltene Metagallussäure lieferte 0,693 Kohlensäure und 0,101 Wasser.

II. 0,380 Grm. aus Gerbestoff dargestellte Säure gab 0,123 Wasser und 0,920 Kohlensäure.

III. 0,458 Grm. derselben Säure, welche aus ihrer Auflösung in Kali durch Salzsäure niedergeschlagen, gewaschen und bei 120° getrocknet worden war, gab 1,110 Kohlensäure und 0,158 Wasser.

Diese Zahlen entsprechen folgender Zusammensetzung:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	67,25	66,94	67,01
Wasserstoff	3,92	3,85	3,82
Sauerstoff	28,33	29,21	29,17
	100	100	100

Die Formel $C_6 H_4 O_2$ stimmt mit diesen Analysen sehr gut überein. Sie steht überdies in vollkommenem Einklange mit den Erscheinungen, die man bei der Wirkung der Wärme auf die Gallus-, Pyrogallus- u. die Tanninsäure (Gerbestoff) beobachtet.

0,780 Grm. metagallussaures Silberoxyd hinterliefsen nach dem Glühen eine Quantität metallisches Silber, welche 0,420 Oxyd entsprach; daraus ergibt sich als Atomgewicht der Säure die Zahl 1243.

1,273 desselben Silbersalzes lieferten 0,170 Wasser und 1,592 Kohlensäure; wenn man von dem Gewicht des Salzes das darin enthaltene Silberoxyd abzieht, so findet man für die Zusammensetzung der mit letzterem verbundenen Säure folgende Zahlen:

Kohlenstoff	72,86
Wasserstoff	3,18
Sauerstoff	23,96
	100

Die aus dieser Analyse hervorgehende theoretische Zusammensetzung ist:

C_{12}	=	917,256	73,10
H_6	=	37,438	2,98
O_3	=	300,000	23,92
		1254,694	100

Die Formel für die Zusammensetzung der freien Säure ist C_{12} H_8 O_4; mit Basen vereinigt verliert sie 1 At. Wasser und wird dadurch zu C_{12} H_6 O_3.

Herr Boullay hat vor einigen Jahren angegeben, dafs das Ulmin (Moder) dieselbe Zusammensetzung besitzt, wie die Pyrogallussäure, dafs er mithin isomerisch mit derselben ist. Da mir sehr viel daran gelegen war, die wahren Verhältnisse in der Zusammensetzung beider Körper kennen zu lernen, so habe ich mit vieler Sorgfalt das Ulmin analysirt, aber ganz andere Resultate als Hr. Boullay erhalten.

Es enthält ein viel gröfseres Verhältnifs Kohlenstoff und Wasserstoff als dieser Chemiker angibt. Die Ursache der Abweichung unserer Analysen rührt von der aufserordentli-

Digitized by Google

chen Schwierigkeit her, mit welcher das Ulmin mit Kupferoxyd verbrennt. Diese Schwierigkeit ist so grofs, dafs eine vollkommene Verbrennung nur durch eine der Weifsglühhitze nahekommende lange anhaltende Temperatur bewirkt werden kann.

Hr. Boullay, welcher selbst über die Richtigkeit seiner Analysen Zweifel hegte, hatte die Absicht sie wieder aufzunehmen, als ich ihm die Resultate der meinigen mittheilte. Er hatte schon angedeutet, wie schwer es ist, das Ulmin vollkommen zu verbrennen. Wenn man der gleichzeitigen Einwirkung der Luft und einem Ueberschusse von Alkalien den Gerbestoff, die Gallus- und Pyrogallussäure überläfst, so werden diese Materien sehr schnell zerstört; sie verwandeln sich in eine rothe färbende Substanz, welche mit einer gewissen Menge Kohlensäure in Auflösung bleibt; letztere beträgt in allen Fällen weniger, als das Gewicht des absorbirten Sauerstoffs. Auf diese merkwürdige Thatsache ist zuerst von Herrn Chevreul aufmerksam gemacht worden.

Die färbende Materie, die in diesen verschiedenen Zersetzungen erzeugt wird, scheint bei allen die nämliche zu seyn; sie wird durch Zusatz einer Säure nicht niedergeschlagen.

Man kann sie frei erhalten, wenn man die rothe alkalische Flüssigkeit mit einer Säure neutralisirt, bis zur Trockne abdampft und den Rückstand mit Weingeist auszieht. Die färbende Materie löst sich hierbei allein auf.

In einer andern Abhandlung werde ich auf die Eigenschaften dieser Substanz, so wie auf das Ulmin, welches sich derselben in mancher Hinsicht nähert, zurückkommen. Ich habe mir ferner eine Prüfung der verschiedenen Gerbestoffarten vorgenommen, und hoffe alsdann darzuthun, ob die Körper, welche man mit diesem Namen bezeichnet hat, wirklich existiren oder ob sie nicht vielmehr Verbindungen

eines und desselben Gerbestoffs mit wechselnden organischen Materien sind, die gegen ihn die Rolle einer Base spielen.

Die hauptsächlichsten in dieser Abhandlung enthaltenen Thatsachen führen zu folgenden Schlüssen.

Durch die Methode, welche ich beschrieben habe, kann der Gerbestoff mit Leichtigkeit in Menge und in vollkommen reinem Zustande erhalten werden.

Der Gerbestoff ist eine Säure von sehr einfacher Zusammensetzung; er verbindet sich mit den verschiedenen Basen, sättigt sie vollkommen und bildet damit scharf karakterisirte Salze.

Die Gallussäure präexistirt nicht in den Galläpfeln; sie ist das Produkt der Wirkung der Luft auf den Gerbestoff, der darin enthalten ist.

Bei 215° verwandelt sich die Gallussäure in Kohlensäure, und in reine Pyrogallussäure, in der Weise, dafs 1 Atom der letzteren plus 1 At. Kohlensäure ihre Zusammensetzung repräsentirt.

Die Ellagallussäure unterscheidet sich von der Gallussäure durch 1 Atom Wasser, welches sie weniger enthält; sie kann durch Aufnahme von Wasser wieder in Gallussäure verwandelt werden.

Die Pyrogallussäure kann sich auf ihrer Seite durch die Wärme in Wasser und Metagallussäure verwandeln.

Der Gerbestoff, den man richtiger Tanninsäure nennen mufs, gehört ganz an die Seite der Gallussäure. Es besteht zwischen beiden eine grofse Aehnlichkeit hinsichtlich der Art, wie die Wärme oder wie starke Basen bei Gegenwart von Luft darauf einwirken. Vielleicht haben sie ein gemeinschaftliches Radikal; ohne übrigens Hypothesen Gewicht zu geben, sind diese beiden Körper, so wie man sie kennt, zwei von einander verschiedene Säuren.

Der Gerbestoff kann vielleicht ein schätzbares Arznei-

Digitized by Google

mittel werden, indem er in Beziehung auf die zusammenziehende Eigenschaft der Pflanzenstoffe das ist, was das Chinin hinsichtlich der China darstellt.

Die Leichtigkeit, mit welcher er dargestellt werden kann, wird ihm als Reagens den Vorzug vor dem Galläpfelaufgusse geben, deren dunkle Farbe und vielerlei Bestandtheile der Schärfe eines Versuches zuweilen entgegen treten dürften.

Ueber die Zusammensetzung der Gerbesäure (Gerbestoff) und der Gallussäuren

von

Justus Liebig.

Wenn der Zusammenhang einer Reihe sehr verwickelter Erscheinungen auf eine einfache und befriedigende Art erklärt werden kann, so scheint es mir in der Verbindlichkeit eines jeden Chemikers zu liegen, die Ueberzeugung von der Richtigkeit und Wahrheit dieser Entwickelung zu bekräftigen, im Fall ihm dazu Gelegenheit dargeboten wird. Wir streben ohne Ausnahme, ein gemeinschaftliches Ziel zu erreichen, eine aus dem Wege geräumte Schwierigkeit ist ein Vortheil, der jedem zu Gute kommt; die Prüfung der in einer Untersuchung gegebenen Beweise kann deshalb niemals als Zweifel an der Wahrhaftigkeit des Entdeckers betrachtet werden: sie ist, wenn die Wissenschaft reelle Fortschritte machen soll, eine unbedingte Nothwendigkeit.

Von diesem Gesichtspunkte aus muſs man die in dieser Notiz enthaltenen Analysen betrachten. Hr. Pelouze hat die Güte gehabt, mir einige der von ihm in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen Produkte mitzutheilen,

und obgleich diese Analysen nur mit sehr kleinen Mengen und nur einmal angestellt sind und deshalb die Schärfe nicht besitzen können, welche man durch Wiederholungen erreicht, so beweisen sie dennoch augenscheinlich, dafs der Schlufs, zu welchem Herr Pelouze gelangt ist, als der wahre Ausdruck der Erscheinungen angesehen werden mufs.

Ich kann nicht umhin, die schöne Arbeit des Hrn. Pelouze mit einer andern zu vergleichen *), der man es ansieht, dafs sie das Resultat jahrelang fortgesetzter Versuche ist. Die Arbeit des Hrn. Büchner dreht sich um die Ueberwindung zahlloser Schwierigkeiten, die auf dem eingeschlagenen Wege nicht zu heben waren; sie liefert unzählige Versuche ohne Resultat; die andere sucht die Quelle und Ursache der Schwierigkeiten auf und die Kenntnifs von der Zusammensetzung dieser Stoffe läfst darüber nicht den kleinsten Schatten eines Zweifels. Beide unterscheiden sich in dem Wege der Untersuchung: die eine folgt dem Gange der alten absterbenden organischen Chemie, sie ist qualitativ; die andere schlägt den einzigen und wahren Weg, den Weg der Elementaranalyse ein und er führt zu bleibenden Schlüssen.

Die Bedeutung der Elementaranalyse bei organischen Untersuchungen mufs durch diese Arbeiten einem Jeden einleuchtend werden. In der anorganischen Chemie ist die Analyse der letzte Zweck, das Resultat der Untersuchung; in der organischen ist sie das einzige sichere Reagens, sie ist ein Mittel zur Untersuchung. Das Waschen eines Thonerdeniederschlags, die Scheidung dieser Erde von Eisenoxyd sind, verglichen mit der Ausführung einer organischen Analyse, schwierige Operationen, und nur die Unbekanntschaft mit derselben oder die Scheu läfst sie schwer erscheinen.

---

*) Neueste Entdeckungen über die Gerbesäure von A. W. Büchner. Frankfurt 1833.

Digitized by Google

Die nackte Beschreibung der Veränderungen, die ein organischer Körper durch den Einfluſs anderer Agentien erleidet, ist wahrhaft trostlos, denn sie erklärt nichts, wenn uns seine Zusammensetzung unbekannt ist. Kennen wir aber seine Zusammensetzung und die von zwei oder drei seiner Produkte, so gibt sich die Erklärung von selbst. Ist die Natur einer Verbindung genau ausgemittelt, ist ihr allgemeines Verhalten genau karakterisirt, was liegt uns an der Kenntniſs von dem besonderen Verhalten der nämlichen Verbindung zu dreitausend Salzen und eben so viel tausend andern organischen Stoffen.

Mit der Analyse von Pflanzen und Pflanzentheilen verhält es sich auf ähnliche Art; wir dürfen unsere Zeit und Kraft keinem Gegenstande opfern, der uns nicht reellen Nutzen bringt: welcher Vortheil erwächst uns aber aus der quantitativen Kenntniſs von dem Gehalte in einer Pflanze an Wasser, flüchtigem Oel, gewürzhaftem, grünem, scharfem Weichharz, Holzfaser, gummigem Extraktivstoffe, extraktivem Bitterstoffe etc. etc.; alle diese Stoffe wechseln je nach den Mitteln, die man darauf einwirken lieſs, sie wechseln je nach dem Alter, je nach dem Standorte der Pflanze; suchen wir bei diesen Analysen nur denjenigen Bestandtheil auf, von welchem wir in der Medizin oder zu irgend einem andern Zwecke Gebrauch machen können, der in Pflanzen von derselben Familie oder Gattung nicht wechselt, bestimmen wir seine Quantität, wenn wir Vergleichungen anstellen wollen: alle übrigen Bestandtheile sind weniger Berücksichtigung werth.

Ich komme nach dieser Abschweifung auf die Untersuchung des Herrn Pelouze zurück. Gerbesäure (Tanninsäure); die Darstellung derselben nach der von Herrn Pelouze angegebenen Methode gelingt ganz leicht; gemeinschaftlich mit Professor Geiger habe ich darüber einen direkten Versuch angestellt und die Anwendung der Real-

Digitized by Google

schen Presse sehr vortheilhaft gefunden. Der ätherische Auszug setzte sehr wenig von der dicken syrupartigen Lösung der Gerbesäure in Wasser ab, allein wenn man ihn mit Zusatz von etwas Wasser schüttelte, so bildeten sich sogleich zwei Schichten, von welchen die untere schwere Schicht eine koncentrirte kaum blafsgelb gefärbte Auflösung von reiner Gerbesäure darstellte. Es scheint demnach, als ob dieser Körper in dem wasserfreien Zustande, wie er in den Galläpfeln enthalten ist, von gewöhnlichem Aether aufgelöst wird, aber diese Auflöslichkeit sogleich verliert, sobald er sich mit Wasser verbinden kann; einmal mit Wasser vereinigt wird er selbst in getrocknetem Zustande vom Aether nicht mehr aufgenommen. Die koncentrirte wässrige Auflösung liefert ihn beim Verdampfen farblos oder schwach blafsgelb gefärbt; alle Gallussäure, die ihm beigemischt gewesen ist, bleibt in dem Aether aufgelöst.

0,361 Gerbesäure lieferte 0,134 Wasser und 0,6855 Kohlensäure. Dies gibt in 100 Theilen:

Kohlenstoff	52,5059
Wasserstoff	4,1240
Sauerstoff	43,3700

Diese Zahlen entsprechen der Formel C_{18} H_{18} O_{12}, welche Hr. Pelouze und Berzelius angeben, nicht ganz genau; man wird leicht bemerken, dafs auch in den von diesen Chemikern angestellten Analysen die Kohlenstoffmenge etwas zu hoch und die Wasserstoffmenge zu klein ausgefallen ist. Dies macht es nun wahrscheinlich, dafs die Gerbesäure weniger wie 18 At. Wasserstoff enthält. Berechnen wir alle diese Analysen nach dem Atomgewichte, so wie es Hr. Pelouze durch die Analyse der Bleisalze und des Eisensalzes gefunden hat, so erhalten wir folgende Zusammensetzung:

Digitized by Google

18 C	=	1365,866	51,43
16 H	=	99,824	3,81
12 O	=	1200,000	44,76
		2665,690	100

Diese Formel scheint mir durch das Verhalten der Gerbesäure gegen Sauerstoffgas vollkommen gerechtfertigt zu werden; nach den Versuchen von Hrn. Pelouze verwandelt sie sich bei Gegenwart von Wasser und Sauerstoffgas in Gallussäure und an die Stelle des Sauerstoffgases tritt, als das zweite Produkt dieser Zersetzung, ein gleiches Volum Kohlensäure.

Dieses Verhalten erklärt sich aus der Formel C_{18} H_{16} O_{12} vollkommen; aus einem Atom Gerbesäure entstehen hierbei durch Aufnahme von 4 Atomen Sauerstoff genau 2 Atome krystallisirte Gallussäure und 2 Atome Kohlensäure, während nach der Formel C_{18} H_{18} O_{12} zwei Atome Wasserstoff übrig bleiben, von denen man nicht weifs, wo sie hinkommen. Man mufs natürlich voraussetzen, wenn andere Produkte hierbei entstehen, dafs diese von der weitern Zersetzung der Gallussäure bedingt sind; es liegt wenigstens kein Grund vor zu glauben, dafs diese Veränderung sich auf eine andere Weise verhält.

Gallussäure. Man hat schon längst es wahrscheinlich gemacht, dafs die aus Galläpfeln gewonnene Gallussäure ein Produkt der Zersetzung der Gerbesäure sey. Hr. Pelouze hat diese Vermuthung zur Gewifsheit erhoben; seine Versuche beweisen, auf welche Art diese Verwandlung vor sich geht. Die Gerbesäure zerlegt sich bei Gegenwart von Luft und Wasser; sie verschwindet völlig und an ihrer Stelle finden wir Kohlensäure und Gallussäure. Ich habe folgende Resultate erhalten:

0,381 bei 120° getrocknete Gallussäure lieferte 0,687 Kohlensäure und 0,125 Wasser. Dies gibt für 100 Theile:

Digitized by Google

Kohlenstoff	49,8584
Wasserstoff	3,6453
Sauerstoff	46,4961
	100

Diese Zahlen entsprechen vollkommen der Formel $C_7 H_6 O_5$.

Pyrogallussäure. Wenn die trockne Gallussäure einer Temperatur von 215° ausgesetzt wird, so zerlegt sie sich ohne Rückstand in Kohlensäure und in eine neue Säure, die sogenannte Pyrogallussäure; sie ist schon längere Zeit bekannt gewesen und ihre Zusammensetzung wurde zuerst durch Herrn Berzelius ausgemittelt. Die Versuche des Hrn. Pelouze haben die Analyse von Berzelius bestätigt; wenn auch eine weitere Bestätigung höchst überflüssig erscheinen könnte, so will ich doch hier das Resultat meiner Analyse angeben.

Von 0,5395 getrocknete Pyrogallussäure ist erhalten worden 0,236 Gr. Wasser und 1,121 Kohlensäure; in 100 Th.:

57,512	Kohlenstoff
4,864	Wasserstoff
37,624	Sauerstoff

Diese Zahlen entsprechen der Formel $C_6 H_6 O_3$, der nämlichen, zu welcher die erwähnten Chemiker gelangt sind.

Metagallussäure. Der Temperatur von kochendem Oel ausgesetzt, zerfällt die Gerbesäure gänzlich in Kohlensäure, Wasser und Metagallussäure; die nämlichen Produkte liefert die Gallussäure; bei der Pyrogallussäure bleibt die Bildung der Kohlensäure aus, man erhält unter den nämlichen Verhältnissen nur Wasser und Metagallussäure. Aus den bekannten Zusammensetzungen der Gerbesäure, Gallussäure und Pyrogallussäure kann man mit Gewifsheit die der Metagallussäure folgern; die Analysen des Hrn. Pelouze lassen darüber nicht den mindesten Zweifel übrig. Nach der Formel für den Gerbestoff $C_{18} H_{18} O_{12}$ entstehen nur 2 Atome

Digitized by Google

bei einer höheren Temperatur 5½ At. Metagallussäure, 3 At. Kohlensäure und 7 Atome Wasser; ohne behaupten zu wollen, dafs diese Zerlegung unwahrscheinlich sey, weil die Produkte nicht in graden Atomzahlen aufgehen, scheint mir die Formel C_{18} H_{16} O_{12}, welche ich für richtiger halte, diese Zersetzung zum wenigsten eben so gut zu erklären, denn nach der letzteren entstehen aus 3 At. Gerbesäure 8 At. Metagallussäure, 8 At. Wasser und 6 At. Kohlensäure.

Man kann den Elementen nach die Gerbesäure als eine Verbindung von 4 At. Pyrogallussäure und 3 At. Kohlensäure, und die Gallussäure als aus 4 At. Pyrogallussäure mit 4 At. Kohlensäure zusammengesetzt, betrachten. Unter gewissen Umständen könnte darnach die Gallussäure durch Verlust von ¼ dieser Kohlensäure wieder in Gerbesäure übergehen.

Der Einfluſs bestimmter Temperaturen auf organische Verbindungen ist eine der merkwürdigsten Thatsachen, es ist eine Entdeckung, die zu den unerwartetsten Resultaten schon jetzt geführt hat und noch führen wird; der Einfluſs der Wärme im Allgemeinen ist uns allerdings nicht unbekannt gewesen, allein von der Seite, wie wir ihn durch die Versuche des Herrn Pelouze kennen lernen, muſs diese Kenntniſs als eine neue und wichtige Entdeckung betrachtet werden, die ihm allein angehört; sie wird uns, wie es scheint, über die Ursachen der Isomerie nicht lange mehr in Ungewiſsheit lassen.

Man könnte hier wohl die Frage aufwerfen, ob sich in manchen organischen Stoffen die Kohlensäure nicht grade so verhält wie das Wasser. Wir scheiden durch Temperaturen über 100° oder durch starke Basen aus sehr vielen dieser Verbindungen Wasser ab, was darin auf eine andere Weise als wie in wasserhaltigen Salzen enthalten seyn muſs. Diese Erfahrung ist uns so bekannt, dafs wir nur darüber zweifelhaft sind, ob dieses Wasser in allen Fällen als fertig gebil-

detes Wasser oder nur seinen Bestandtheilen nach darin enthalten ist. Wir sehen nun eine andere Verbindung, die Kohlensäure, die nämliche Rolle spielen; dürfen wir sie fertig gebildet darin voraussetzen oder nur ihren Bestandtheilen nach? Es läfst sich der einen Meinung entgegensetzen, dafs wir z. B. aus Kohlensäure und Pyrogallussäure keine Gallussäure hervorbringen können, allein dieser Einwand bedeutet nicht viel, denn mit den anorganischen Verbindungen geht es uns nicht besser. Um schwefligsaures Gas mit Sauerstoffgas zu Schwefelsäure zu vereinigen, gehören gewisse Bedingungen, ohne welche wir die Verbindung nicht zu Stande bringen; es läfst sich denken, dafs diese Bedingungen oder Umwege in Beziehung auf die organischen Körper noch gefunden werden können.

Gegen die Annahme der fertig gebildeten Kohlensäure spricht hauptsächlich der Umstand, dafs die Produkte der Zerlegung organischer Körper je nach den Umständen wechseln, sie sind eben so mannigfaltig als die Stoffe, welche darauf einwirken; nichtsdestoweniger halte ich es für gewifs dafs es Verbindungen gibt, wie z. B. die Zuckerarten, worin die Kohlensäure die nämliche Rolle spielt, als wie das Wasser in den sauerstoffsauren Ammoniaksalzen oder wie die Cyansäure in dem Harnstoffe.

Nichts hindert uns vorläufig, Zusammensetzungen ähnlicher Art zu Vergleichungen zu wählen, wenn sie auch zu nichts führen sollten als dafs hier und da einmal ein Versuch ohne Resultat angestellt wird. Das Geheimnifs aller derjenigen, welche Entdeckungen gemacht haben, liegt darin, dafs sie nie etwas für unmöglich hielten.

Digitized by Google

Ueber das Verhalten der Aepfelsäure bei erhöheter Temperatur

von

J. Pelouze.

Aus einem Briefe an J. L., vom 11. April.

Wenn man Aepfelsäure in einem Oelbade einer Temperatur von 175 — 180° aussetzt, so zerlegt sie sich in zwei Säuren von unmittelbarer Reinheit, ohne Abscheidung von Kohlensäure, Kohle oder einem gasförmigen Körper. Nur Wasser und ganz reines Wasser begleitet die Entstehung dieser beiden Säuren; sie sind beide flüchtig und krystallisiren mit Leichtigkeit. Die flüchtigste dieser Säuren besitzt folgende Zusammensetzung: $C_4 H_2 O_3 + H_2 O$; sie verliert dieses Atom Wasser durch die Destillation und durch die Sättigung mit Basen.

Die andere dieser Säuren ist weniger flüchtig und weniger leicht löslich; sie ist isomerisch mit der vorher erwähnten. Im krystallisirten Zustande ist sie aus $C_4 H_4 O_4$ zusammengesetzt. In der Wärme erleidet sie keine Veränderung, allein bei ihrer Verbindung mit Basen verliert sie ebenfalls 1 Atom Wasser. Die beiden Bleisalze sind im getrockneten Zustande $PbO + C_2 H_2 O_3$, so dafs wenn man ein neutrales äpfelsaures Bleisalz erhitzt, und sein Verhalten das nämliche ist wie das der freien Säure, das neue Salz völlig neutral zurückbleibt, indem Wasser weggeht.

Neue Analyse der Kockelskörner

von

J. Pelletier und J. P. Couerbe.

Wenn die alten Chemiker die Analyse eines Vegetabils machen wollten, so brachten sie dasselbe ganz, die Blätter sammt Stengeln, die Blumen nebst den Früchten unter die Mörserkeule, oder in die Retorte, ohne die einzelnen Theile von einander abzusondern. Hr. Vauquelin scheint uns zuerst eine rationellere und wirklich analytische Methode befolgt zu haben.

Diese Methode besteht darin, der chemischen Analyse die botanische vorauszuschicken, indem man diejenigen Theile, deren Organisation und Verrichtungen augenscheinlich verschieden sind, vorerst mechanisch trennt, um sie alsdann für sich allein der chemischen Untersuchung zu unterwerfen. Dieser mehr philosophische Gang ist allein geeignet, Licht über die Naturgesetze und die Pflanzenphysiologie zu verbreiten wie zur Entdeckung neuer organischer Grundstoffe zu führen, welchen Zweck der Analytiker nicht im bloſsen Interesse seines Rufs allein, sondern in dem der Wissenschaft zu erreichen streben muſs, denn es ist am wichtigsten das zu kennen was vorhanden ist, da aus einer groſsen Masse von Thatsachen immer die am festesten begründeten Theorien hervorgehen.

Wir dachten demnach, zu der Zeit, in welcher mehrere Chemiker sich mit so vielem Erfolge mit der Umwandlung organischer Stoffe in neue Materien und mit Aufsuchung der Weise, wie ihre Elemente gruppirt sind, beschäftigten, durch Wiederaufnahme einiger früher gemachten Analysen, ebenfalls einige uns angehörende Ideen geben und gleichzei-

Digitized by Google

tig die Wissenschaft mit einigen neuen Thatsachen bereichern zu können.

Die Frucht des Menispermum Cocculus wird der Gegenstand dieser Dissertation seyn und uns ein Beispiel geben, wie vortheilhaft es ist, der chemischen Analyse eine, wenn auch nur grobe mechanische vorangehen zu lassen. Wir werden in der That zeigen, dafs in dem Kerne der Kockelskörner nur ein krystallisirbarer Stoff enthalten ist, während sich in den Schalen 3 neue Substanzen befinden, wovon die eine regelmäfsig krystallisirbar und neutral, eine 2te ebenfalls krystallisirbare, aber eine wahre organische Salzbase ist. *)

Analyse des Kernes.

Die Analyse des Kernes der Kockelskörner, mit welcher wir beginnen wollten, ist sehr verwickelt, wenn auch nicht in dem Grade wie die der Hülsen. Um sie mit mehr Klarheit aus einander setzen zu können, wollen wir sogleich die Uebersicht der erhaltenen Produkte geben. Durch diese Methode wird der Gang der Analyse leichter begriffen.

Pikrotoxin	riechende Materie
Harz	Aepfelsäure
Gummi	mucusartige Materie
fette saure Materie	Amylum
wachsartige Materie	Holzfaser

*) Wir müfsten befürchten zu weitläuftig zu werden, wenn wir hier einen Auszug aus den früheren Arbeiten über die Kokkelskörner geben wollten. Man möge hierüber die Tabellen der Annales de chimie et de physique u. das Journal de pharmacie nachsehen. Wir wollen hier nur die Abhandlungen der Herren M. Boullay, Bulletin de pharmacie Bd. IV und Casaseca, Journal de pharmacie Bd. XII p. 99, anführen.

Digitized by

Unorganische Salze:

salpetersaures Kali	durch die Verbrennung erhalten
Chlorkalium	kohlensaures Kali,
schwefelsaures Kali	kohlensaurer Kalk,
	Mangan
	Eisen

Aus dieser Uebersicht wird man schon sehen, welchen Gang wir befolgen mufsten, um alle die von uns aufgeführten Materien zu finden. Wenn man bedenkt, dafs alle diese Substanzen auf einander reagiren, einander in die Auflösungen und Niederschläge begleiten und unter einander gewissermafsen feste Verbindungen eingehen, so wird man einsehen, dafs wir in anfangs vielleicht kleinlich erscheinende Einzelnheiten eingehen müssen, ohne welche man aber nicht zu den von uns erhaltenen Resultaten gelangen wird.

Die Kerne der Kockelskörner wurden 1) mit Schwefeläther, 2) siedendem Alkohol, 3) kaltem Wasser, 4) siedendem Wasser behandelt und keines dieser Lösungsmittel ward angewandt, ehe nicht die Substanz durch das vorhergehende vollkommen erschöpft war.

Der Aether gab uns das Pikrotoxin, das Fett und einen gelben, extraktartigen, gummigen Farbestoff, welcher durch die beiden vorhergehenden Substanzen mitgeführt wurde. Durch siedendes Wasser trennten wir das Fett von dem Pikrotoxin und der gummigen Materie und die beiden letzteren schieden wir durch Abdampfen und Krystallisiren. Von diesen 3 Substanzen bietet blos das Pikrotoxin Interesse dar; wir wollen daher auch sogleich zu dessen näherer Untersuchung übergehen.

Pikrotoxin (besser Cocculin; D. R.).

Diese merkwürdige von Hrn. Boullay entdeckte Substanz hat schon zu mehreren Controversarbeiten Anlafs gege-

ben. Zu der Zeit als die vegetabilischen Alkalien bekannt wurden, betrachtete Hr. Boullay, auf seine frühern interessanten Arbeiten zurückkommend, das Pikrotoxin als eine organische Salzbase und verblieb bei seiner von Hrn. Casaseca bestrittenen Meinung. Nach Hrn. Berzelius sind die von dem spanischen Chemiker zur Begründung seiner Meinung angegebenen Thatsachen zur Lösung der Frage unzureichend. In einer allgemeinen Arbeit über die Kockelskörner befolgte er unsern Plan zur Untersuchung der Natur und Eigenschaften der den wirksamen Theil der Körner ausmachenden Substanz; wir wollen freimüthig alles von uns Beobachtete erzählen.

Das Pikrotoxin zeigt sich unter verschiedenem äufseren Ansehen. Gewöhnlich krystallisirt es in Nadeln; allein unter einigen Umständen auch in seidenartigen biegsamen Fäden, durchsichtigen Blättchen, strahligen warzigen Massen und harten körnigen Krystallen. Diese Verschiedenheiten, welche manchmal, besonders wenn die Flüssigkeit sauer war, irre führen konnten, hängen blos von der Temperatur, der Concentration der Flüssigkeit und der Gegenwart eines fremden Körpers in dem wässrigen und alkoholischen Lösungsmittel ab.

Das Pikrotoxin braucht zu seiner Lösung 25 Theile siedenden und 150 Theile + 14° warmen Wassers.

Zahlreiche Versuche wurden von uns angestellt, um auszumitteln, ob das Pikrotoxin alkalisch sey; allein alle bestätigten unsere Meinung, dafs dasselbe keineswegs eine organische Salzbase sey und ohne es als eine wahre Säure betrachten zu wollen, da wir durch dessen Verbindung mit organischen Salzbasen beständige und wohlbestimmte Verbindungen erhielten, können wir versichern, dafs es eher negative als positive Eigenschaften besitzt; mit einem Worte, dafs es eher die Rolle einer Säure als die einer Base spielt. Gehen wir mehr ins Einzelne.

In 400 Grammen mit Salzsäure versetzten Wassers, so dafs dasselbe das Lakmuspapier nur eben stark röthete, setzten wir allmälig einige Grammen Pikrotoxin; wir konnten aber weder die Säure sättigen, noch deren Wirkung auf das Lakmuspapier schwächen. Wir setzten nun einen grofsen Ueberschufs Salzsäure zu und filtrirten die siedende Flüssigkeit. Die nach dem Erkalten erhaltenen schönen Krystalle wurden auf dem Filter so lange mit kaltem Wasser gewaschen, bis das Waschwasser weder Lakmus röthete noch Silberlösung trübte, alsdann wieder in Wasser aufgelöst und krystallisiren lassen; allein das erhaltene Pikrotoxin enthielt keine Spur Salzsäure. Mit mehreren andern Säuren wurden ähnliche Versuche gemacht und immer dasselbe Resultat erhalten. Mit Essigsäure erhielten wir ebenfalls eine Krystallisation von Pikrotoxin, welche ausgewaschen und mit Mineralsäuren zusammengebracht keine Essigsäure ausgab und mit doppelt-kohlensaurem Kali behandelt keine Spur essigsaures Kali lieferte. Das Verhalten des Jods gegen das Pikrotoxin scheint ebenfalls zu beweisen, das das Pikrotoxin der Klasse der vegetabilischen Alkalien fremd ist. Läfst man nämlich Jod und Pikrotoxin in destillirtem Wasser zusammen sieden, so wird die Flüssigkeit sauer und bleibt es auch, ungeachtet eines darin enthaltenen grofsen Ueberschusses an Pikrotoxin. Durch wiederholte Auflösungen und Krystallisationen erhält man es vollkommen rein wieder, folglich frei von Jod und Jodwasserstoffsäure.

Koncentrirte Säuren zerstören das Pikrotoxin. Schwefelsäure scheint bei 14° anfangs nicht darauf zu wirken, allein in dem Maafse als die Berührung fortdauert, färbt sich die Materie gelb und später safranroth; bei der geringsten Erwärmung wird die Materie gänzlich zerstört und verkohlt. Salpetersäure und salpetrige Säure verwandeln das Pikrotoxin in Kleesäure.

Digitized by Google

Die Säuren verbinden sich demnach nicht mit dem Pikrotoxin; die meisten begünstigen selbst nicht einmal die Löslichkeit desselben in Wasser; nur die Essigsäure macht hiervon eine Ausnahme.

Nicht so verhalten sich die Alkalien; diese alle vermehren die Löslichkeit des Pikrotoxins in Wasser; mit Kali und Natron kann man selbst beträchtliche Quantitäten auflösen. Durch Zusatz einer Säure zu der alkalischen Lösung wird das Pikrotoxin unverändert abgeschieden. Ebenso kann der in einer heifsen alkalischen Auflösung enthaltene Ueberschufs an Pikrotoxin durch Waschen und Krystallisiren von allem Alkali befreit werden. Läst man jedoch Kali, Natron oder Ammoniak im koncentrirten Zustande, besonders in gelinder Wärme auf das Pikrotoxin wirken, so wird dasselbe vollkommen verändert und in eine orangegelbe durch das Alkali auflöslich gemachte Substanz verwandelt. Diese Substanz kann durch Säuren als ein braunes Pulver ausgeschieden werden. Wir werden uns nicht bei dieser Materie aufhalten, welche wahre saure Eigenschaften besitzt, die uns aber mit der braunen Säure verwandt zu seyn scheint, welche man durch Behandlung einer grofsen Anzahl vegetabilischer Substanzen mit Kali erhält und von welcher Winkler zuerst gesprochen zu haben scheint.

Kalk, Strontian, Baryt und Magnesia verbinden sich mit dem Pikrotoxin und verhindern dessen Krystallisation in prismatischen Nadeln. Der in den Kockelskörnern befindliche Kalk ist die Ursache, dafs das Pikrotoxin das Erstemal oft in Blättchen und kleinen Körnern krystallisirt erhalten wird. Dies geschieht auch durch den in der thierischen Kohle enthaltenen Kalk, welche man manchmal zur Entfärbung des Pikrotoxins anwendet; immer aber erhält man diese Substanz in Nadeln, wenn man der Flüssigkeit eine Säure zusetzt,

Digitized by Google

welche den Kalk zurückhält und so eine regelmäfsige Krystallisation des Pikrotoxins zuläfst.

Aus den vorhergehenden Thatsachen konnte man schon schliefsen, dafs das Pikrotoxin als eine Säure wirke; da wir uns jedoch mehr Gewifsheit über den elektrochemischen Zustand des Pikrotoxins verschaffen wollten, stellten wir einige Versuche an, deren Resultate nicht ohne Interesse zu seyn scheinen werden und die in der organischen Chemie mehr Anwendung erhalten können.

Wenn das Pikrotoxin in seinen Verbindungen mit Alkalien die Rolle einer Säure spielt, so mufs die Auflösung dieser Materie in alkalischem Wasser durch den Strom einer galvanischen Säule in der Art zerlegt werden, dafs sich das Pikrotoxin an den positiven und das Alkali an den negativen Pol begibt. Der Versuch gelang uns vollkommen, denn nach einer halbstündigen Einwirkung der Säule auf die alkalische Lösung des Pikrotoxins war dasselbe am positiven Pole in Form von schönen Nadeln heraus krystallisirt; der nach dem negativen Pole der Säule gewandte Theil der Röhre enthielt nur noch Kali aufgelöst und die Flüssigkeit hatte alles bitter schmeckende verloren. Aehnliche Versuche mit den Natron- und Ammoniakverbindungen gaben uns dieselben Resultate.

Darf man jedoch daraus, dafs das Pikrotoxin sich gegen die stark alkalischen Mineralalkalien als eine Säure verhält, schliefsen, dafs es, mit den verschiedenen organischen Materien verglichen, aus dem Range der Alkaloide in die Klasse der organischen Säure treten müsse? Zur Lösung dieser Frage hielten wir es für nothwendig, das Verhalten des Pikrotoxins gegen die vegetabilischen Salzbasen zu untersuchen. Wenn diese für sich allein unlösliche oder fast unlösliche Substanzen durch das Pikrotoxin löslicher werden, sich mit demselben zu krystallisirbaren Verbindungen vereinigen könnten, welche durch Mineralalkalien zerlegbar wären, [wenn

endlich diese Verbindungen durch den elektrischen Strom so zerlegt würden, dafs sich das Pikrotoxin stets an den positiven und das Alkaloid immer an den negativen Pol begäbe, dann wäre die Frage entschieden.

Das pikrotoxinsaure (cocculinsaure, d. R.) Brucin, welches wir zuerst darzustellen versuchten, erhielten wir durch Kochen von 1 Th. Brucin u. 4 Th. Pikrotoxin mit Wasser. Die siedend heifs filtrirte Flüssigkeit erstarrte beim Erkalten zu einer Masse von seidenartigen biegsamen mattweifsen Krystallen. In siedendem Wasser nach starkem Auspressen derselben nochmals aufgelöst, wurden sie nach dem Erkalten mit ihren früheren äufseren Eigenschaften wieder erhalten. Aus der wässrigen Lösung derselben schlugen Mineralalkalien das Brucin nieder, welches sich durch seine Eigenschaft, durch Salpetersäure blutroth gefärbt zu werden, erkennen liefs. Endlich wird die wässrige Lösung der Verbindung in einer Vförmig gebogenen Röhre durch den elektrischen Strom schnell zerlegt, indem sich das Pikrotoxin in strahligen Krystallen am positiven und das Brucin in körnigen Krystallen am negativen Pole ausschied. Dieser Versuch gab uns Gelegenheit zu einer interessanten Bemerkung; die rothe Farbe nämlich, welche das Brucin in Berührung mit koncentrirter Salpetersäure erhält, wird auch durch den elektrischen Strom entwickelt und zeigt sich nach dem positiven Pole hin. Diese merkwürdige Erscheinung, welche wir auch bei mehreren abgeänderten Versuchen bestätigt fanden, und sich eben so wohl mit reinem Brucin als mit dessen Salzen erhalten läfst, kann zur Unterscheidung des Brucins von dem Morphin dienen, welches ebenfalls durch Salpetersäure geröthet wird, nicht aber durch den elektrischen Strom. *)

*) Wir wissen jedoch nicht, ob die Erscheinung auch durch eine stärkere Säule hervorgebracht wird; die unsrige hatte nur 80 Plattenpaare.

Digitized by Google

Mit dem Chinin, Strychnin, Cinchonin und dem Morphin bildet das Pikrotoxin ähnliche Verbindungen, wie mit dem Brucin. Sie werden alle gleichfalls durch den elektrischen Strom zersetzt, indem sich das Alkaloid immer an den negativen Pol begibt und daselbst manchmal krystallisirt, während sich das Pikrotoxin an den positiven Pol begibt.

Wir müssen jedoch bemerken, dafs das Pikrotoxin durch das Morphin weniger löslich gemacht wird, als durch die andern Alkaloide, was zu beweisen scheint, dafs die alkalische Kraft des Morphins sehr schwach ist; allein das Morphin wird viel löslicher, weil dessen Lösung durch Ammoniak niedergeschlagen und durch den elektrischen Strom am negativen Pole getrübt wird.

Das Narkotin, das schwächste der Alkaloide, wird durch die Einwirkung des Pikrotoxins löslicher, welches sich ebenfalls mit ihm zu verbinden scheint. Die Verbindung wird durch Ammoniak getrübt und durch den elektrischen Strom zerlegt.

Dieser Versuch scheint uns unter allen am meisten die saure Eigenschaft des Pikrotoxins darzuthun, weil das Narkotin, diese fast indifferente Substanz sich noch elektropositiv gegen dasselbe verhält.

Nach allen diesen Beobachtungen glauben wir, dafs man das Pikrotoxin nicht mehr für eine Salzbase halten dürfe, sondern es vielmehr zu den vegetabilischen Säuren zählen müsse, indem wir jedoch bemerken, dafs seine sauren Eigenschaften nur sehr schwach sind, da seine Verbindungen durch Kohlensäure zersetzbar sind; wir werden weiter unten sagen, was wir von seiner Verbindungsfähigkeit halten.

Weiter oben sagten wir, dafs die anzuführenden Versuche in der organischen Chemie mehrfach angewendet werden könnten und wollen hier eine dieser Anwendungen an-

Digitized by Google

führen, indem wir uns vorbehalten, uns später weiter über diesen Gegenstand zu verbreiten.

Es ist eine am meisten verbreitete Meinung, dafs die organischen Alkalien fertig gebildet in den Vegetabilien existiren, allein an Säuren gebunden, und dafs man zu deren Darstellung sich einer stärkeren Basis, eines Mineralalkalis, bedienen müsse, um sie von dieser Säure zu scheiden. Aus dieser Nothwendigkeit zur Abscheidung der Alkaloide immer ein stärkeres Alkali anwenden zu müssen, schlossen einige Personen, die Alkaloide seyen nicht fertig gebildet in den Vegetabilien enthalten, sondern würden erst durch den Einfluss der Mineralalkalien gebildet, ähnlich wie in den fetten Körpern die Oelsäure, Margarinsäure, das Glycerin etc. Der folgende Versuch scheint uns die Präexistenz der Alkaloide darzuthun.

Wir liefsen den elektrischen Strom auf eine Opiumlösung wirken; in demselben Augenblicke schieden sich am negativen Pole kleine körnige Massen aus und gleichzeitig, allein in geringerer Menge, am positiven Pole leichte Flokken. Die am negativen Pole ausgeschiedene Substanz ward in Alkohol aufgelöst und die Flüssigkeit dem freiwilligen Verdampfen überlassen, wobei sich glänzende, alle Eigenschaften des Morphins besitzende Krystalle ausschieden. Die gelblich weifse, am positiven Pole angesammelte Materie röthete Lakmus, röthete die Eisenoxydauflösung und besafs mit einem Worte die Eigenschaften der Mekonsäure.

Da wir bei diesem Versuche weder ein Alkali noch eine Säure angewendet und aufserdem alle Vorsichtsmafsregeln gegen eine zufällige Berührung mit diesen Substanzen getroffen hatten, können wir schliefsen, dafs das Morphin im Opium präexistirt und auch ohne Anwendung einer alkalischen Substanz erhalten werden kann.

Es gibt eine grofse Anzahl vegetabilischer Substanzen,

in welchen man wegen der Natur und Energie ihrer Wirkung auf die thierische Oekonomie die Existenz einer organischen Salzbase vermuthet, ohne dafs man sie jedoch hätte auf chemischem Wege darstellen können; vielleicht könnte man mit Hülfe der galvanischen Säule dahin gelangen. Wir beschäftigen uns gegenwärtig mit einer Reihe Untersuchungen dieser Art.

Zur Bestimmung des Mischungsgewichtes des Pikrotoxins war eine konstante Verbindung desselben erforderlich, die genau analysirt werden konnte. Die Kali-, Natron- und Ammoniakverbindungen waren wegen ihrer Leichtlöslichkeit und Schwerkrystallisirbarkeit hierzu nicht anwendbar; die Verbindungen mit den organischen Basen würden besser haben dienen können, wenn die Mittel zur Analyse dieser Körper eine Bestimmung derselben ohne Verlust zuliefsen. Die Unmöglichkeit, auf diese Weise eine genaue Bestimmung zu erreichen, zwang uns daher um so mehr, dieses Mittel aufzugeben, als die Mischungsgewichte der organischen Alkalien noch nicht eine aufser aller Correktion liegende Genauigkeit haben.

Das Bleioxyd verbindet sich mit dem Pikrotoxin gleich den Alkalien und bildet damit ein unkrystallisirbares sehr lösliches Salz; aus diesem Grunde ohne Zweifel wird dasselbe weder durch das neutrale noch durch das basisch-essigsaure Blei gefällt.

Das pikrotoxinsaure (cocculinsaure) Bleioxyd wird von allen Säuren, selbst von der Kohlensäure zersetzt; alle schlagen das Pikrotoxin daraus nieder, welches sich bald zu einer krystallinischen Masse vereinigt. Wir erhielten dieses Salz, indem wir Pikrotoxin mit einem Ueberschusse an Bleioxyd kochen liefsen und die filtrirte Flüssigkeit unter der Glocke der Luftpumpe zur Trockniſs eindampften. Diese Verbindung ist schwer in konstanten Zusammensetzungs-Verhältnissen zu

erhalten und wir fanden auch bei der Analyse derselben sehr verschiedene Resultate. Um eine konstante Verbindung zu erhalten, mufs das Pikrotoxin mit dem Bleioxyde und wenig Wasser sehr lange zusammengerieben und dann noch lange gekocht werden. Zwei auf diese Weise dargestellte Salze gaben folgende Resultate:

	I.	II.
Bleioxyd	48	45
Pikrotoxin	52	55

Nach I. ist das Aequivalent des Pikrotoxins = 1510,7; wir werden weiter unten sehen, dafs es nahe dasselbe ist wie das aus der Elementaranalyse des Pikrotoxins abgeleitete. Da das Pikrotoxin nach dieser Analyse 5 At Sauerstoff enthält, so folgt daraus, dafs sich in den pikrotoxinsauren Salzen der Sauerstoff der Basis zu dem der Säure wie 1 : 5 verhält und dafs seine Sättigungskapacität = 6,6 ist.

Wir wandten zur Elementaranalyse der Pikrotoxinsäure die Methode des Herrn Liebig an, welche hier in ihrer gröfsten Einfachheit anwendbar ist, da das Pikrotoxin keinen Stickstoff enthält. Wir versicherten uns auch, dafs es kein Krystallisationswasser enthält. Wir wollen die Zusammensetzung des Pikrotoxins ohne alles Detail geben:

	Gefunden	in Atomen		Berechnet
Kohlenstoff	60,91	12 C	917,256	60,96
Wasserstoff	6,00	14 H	87,360	5,80
Sauerstoff	33,09	5 O	500,000	33,24

Die aufserordentlich giftige Wirkung ist den Materien dieser Zusammensetzung nicht gewöhnlich. Wir sahen in der That, dafs die giftigen Substanzen des organischen Reichs (die Blausäure ausgenommen) alle eine quaternäre Zusammensetzung und basische Eigenschaften besitzen; hier sieht man, dafs das Pikrotoxin, welches nach einer auf die physiologischen Eigenschaften der Körper gegründeten Klassifikation

Digitized by Google

seinen Platz neben dem Strychnin, dem Brucin etc. erhielte, nach seiner Zusammensetzung in eine entferntere Klasse gehört. Diese Beobachtung beweist, dafs die Ursache, welche die wirksamen Stoffe des organischen Reichs hinsichtlich ihrer Wirkung auf die thierische Oekonomie mit einander in Verbindung setzt, unabhängig von der Natur, Anzahl und dem Verhältnisse ihrer Elemente ist. Es ist dies ein Geheimnifs, dessen Enthüllung uns noch nicht gestattet ist, welches aber sehr wahrscheinlich von der physischen Anordnung der Moleküle abhängig ist.

Da wir nunmehr das Studium des Pikrotoxins beendigt haben, wollen wir mit der Analyse des Kernes der Kockelskörner fortfahren.

Die fette saure in Aether lösliche Materie, welche sich in so grofser Menge in den Kockelskörnern findet, ist von Hrn. Boullay beschrieben und auch von Hrn. Casaseca untersucht worden. Unsere Erfahrungen bestätigen die in der Arbeit des letzteren Chemikers verzeichneten Beobachtungen; wir haben uns übrigens nicht lange damit aufgehalten, denn diese Materie gewährt nur hinsichtlich ihrer Verhältnisse zu den andern fetten Körpern Interesse, mit welcher zahlreichen Reihe Substanzen gegenwärtig mehrere unserer Kollegen beschäftigt sind.

Das schon angeführte Gummi zeigt nichts Bemerkenswerthes; es nähert sich den schon bekannten gummigen Materien, welche sich von einander nur durch einige Nüançen in den Eigenschaften unterscheiden.

Wir gehen zu der 2ten Reihe der Operationen, die Behandlung mit Alkohol über. Die Tinkturen gaben nach dem Abdampfen ein nach Osmazom riechendes, bitteres, fett anzufühlendes Extrakt. Es verdankte diese Eigenschaften den Spuren von Pikrotoxin und fetter Materie, welche der Einwirkung des Aethers entgangen waren und durch Behandlung

Digitized by Google

des Extrakts mit Aether hinweggenommen wurden. Durch Wiederauflösen des Extrakts in Alkohol erhielten wir eine aus Harz und einer in Aether wenig löslichen Substanz bestehende Materie.

Kaltes Wasser zog aus dem Rückstande der Kerne ein dem oben angeführten ähnliches Gummi, salpetersaures Kali und saures äpfelsaures Kali aus. Der Auszug mit siedendem Wasser enthielt Amylum und eine dem Mucus analoge Materie. Als letzter Rückstand blieb Holzfaser, welche uns durch Einäscherung die oben in der Uebersicht genannten Salze gab.

Analyse der Schale.

Dieser Theil der Steinfrucht des Menispermum Cocculus besteht aus der Kernschale des Samens, auf deren Oberfläche die Oberhaut zusammengeschrumpft sitzt; beide hängen so fest zusammen, dafs man sie unmöglich mechanisch von einander trennen kann. Wir zogen das gröbliche Pulver mehrmals mit Alkohol im papinischen Topfe aus. Die siedend heifs filtrirte braune Flüssigkeit setzte beim Erkalten eine weifse Materie ab, welche wir für Wachs erkannten. Nachdem diese Materie abgeschieden worden, destillirten wir die Flüssigkeit und erhielten als Rückstand eine geringe Menge Extrakt. Die mit Alkohol ausgezogene Schale gab an Wasser nur noch eine kleine Quantität einer extraktartigen Materie ab, in welcher eine gummige Materie, Amylum, salpetersaures Kali, etwas fette Materie und harzige Materie enthalten waren.

Untersuchung des alkoholischen Extrakts.

Dieses Extrakt war fettig anzufühlen und besafs einen milden und bitteren Geschmack; kaltes Wasser zog eine braune merklich saure Materie aus. Auf die Behandlung mit kaltem Wasser liefsen wir die mit heifsem, schwach ange-

Digitized by Google

säuertem Wasser folgen und erhielten durch diese neue Behandlungsweise eine bräunliche Flüssigkeit, welche von Alkalien reichlich getrübt wurde; den mit Ammoniak erhaltenen Niederschlag legten wir unter der Bezeichnung: brauner alkalischer Niederschlag, zur Seite; er wird Gegenstand einer gründlichen Untersuchung seyn.

Das mit reinem und angesäuertem Wasser ausgezogene Extrakt hatte sich auf ein sehr kleines Volum vermindert; es ward nun mit Aether behandelt und der so erhaltene Auszug mit einigen Grammen Wasser vermischt der Destillation unterworfen; der Rückstand bestand aus einer Flüssigkeit, auf welcher etwas fette Materie schwamm. Die wässrige Flüssigkeit roch und schmeckte sehr stark nach Myrrhe und war etwas milchig. Im Wasserbade abgedampft hinterliefs sie eine braune saure harzig aussehende und stellenweise von ein wenig Chlorophyll gefärbte Materie. Wir fanden diese saure Materie reichlicher in dem übrigen Theile des alkoholischen Extrakts, welcher, von neuem mit siedendem Alkohol behandelt, sich gänzlich wieder auflöste. Nach dem Erkalten hatte sich etwas Wachs abgesetzt; nachdem dieses abgeschieden, ward von neuem abgedampft, mit Aether behandelt, um alle fette Materie, Wachs und Chlorophyll auszuziehen und der Rückstand gänzlich aus der so eben angegebenen harzig aussehenden sauren Materie bestehend gefunden; wir wollen sie unter dem Namen

Braune Säure

weiter untersuchen. Diese Säure ist fest, unlöslich in Aether und in Wasser, selbst in siedendem; sie löst sich sehr leicht in alkalischen Flüssigkeiten, welche sich damit sehr stark färben und wird durch Zusatz einer Mineralsäure wieder daraus gefällt. Sie krystallisirt nicht, sondern erscheint als eine formlose, in siedendem Wasser weich werdende Masse.

Digitized by Google

Da dieser Körper sich stets in den Kockelskörnern findet, nicht das Resultat irgend einer Zersetzung ist, sich ferner im Verhältnifs zu den übrigen Produkten in ziemlich grofser Menge findet, sich leicht und immer mit denselben Eigenschaften erhalten läfst, hielten wir eine Elementaranalyse desselben für nothwendig.

Das Mittel aus 3 Analysen ist:

Kohlenstoff	64,14
Wasserstoff	6,09
Sauerstoff	29,77

Diese Zusammensetzung unterscheidet sich von der des Pikrotoxins durch sehr einfache Zahlen; man erhält daraus in Atomen:

11 C	=	840,818	=	63,60
13 H	=	81,120	=	6,13
4 O	=	400,000	=	30,27

Man ersieht aus diesen Zahlen, dafs diese braune Säure, welche in ihren Eigenschaften so sehr von dem Pikrotoxin abweicht, nur durch ein Atom weniger jeden Elementes in seiner Zusammensetzung von demselben verschieden ist; dieser sonderbare Umstand bewog uns, sie *Hypopikrotoxinsäure* zu nennen.

Untersuchung des braunen alkalischen Niederschlags.

Wir erhielten, wie oben angegeben, diesen Niederschlag durch Ammoniak aus dem mit ungesäuertem Wasser bereiteten Auszuge des alkoholischen Extrakts. Er verdankt seine Farbe einer schwarzen Materie, welche nebst etwas phosphorsaurem Kalk zurückbleibt, wenn man den Niederschlag in verdünnter Essigsäure auflöst.

Durch eine zweite Präcipitation mit Ammoniak erhielten wir die alkalische Materie in Gestalt einer harzigen graugelben Masse, welche, wenn man sie in der Flüssigkeit stehen

Digitized by Google

liefs, bald pulverförmig ward; wir trockneten sie, lösten sie wieder in Alkohol auf und überliefsen die Lösung dem freiwilligen Verdampfen. Wir erhielten dadurch 3 wohl von einander verschiedene Substanzen: die erste gelb gefärbte harzig aussehende war alkalisch, eine zweite krystallisirte in schönen prismatischen Nadeln, und endlich eine dritte stellte einen Schleim von falber Farbe dar. In der letzteren Substanz waren die Krystalle der zweiten zerstreut und das Ganze war von der gelben am reichlichsten vorhandenen Materie umhüllt.

Da uns diese Produkte neu zu seyn schienen, so suchten wir sie sorgfältig von einander zu trennen; mit einer kleinen Pincette gelang es uns, den gröfsten Theil der Krystalle herauszunehmen. Durch gelindes Bespülen der Masse mit kaltem Alkohol lösten wir die gelbe Materie auf und durch gleiche Behandlung mit kaltem Aether erhielten wir aus der schleimigen Masse die noch darin enthaltenen Krystalle, welche durch Verdampfen des Aethers wieder erhalten und den ersteren zugefügt werden konnten. Es blieb nur noch die schleimige Masse zurück, welche in absolutem Alkohol aufgelöst und an einen 45° warmen Ort hingestellt vollkommen krystallisirte. Man sieht jetzt, dafs man zur Trennung dieser drei Substanzen nur zuerst kalten Alkohol anzuwenden braucht, um das gelbe alkalische Harz auszuziehen, hierauf Aether, um die krystallinische, ebenfalls alkalische Materie zu erhalten, und zuletzt absoluten Alkohol, um die zurückbleibende schleimige Materie in Form von Krystallen zu erhalten.

Die erste dieser Substanzen, die gelbe alkalische Materie, konnten wir weder entfärben noch krystallisirt erhalten. Sie scheint uns zu der krystallisirbaren alkalischen Materie in demselben Verhältnisse zu stehen, wie in der Brechnufs, der China, dem Opium die alkalischen Materien, welche man

in den Mutterlaugen des Strychnins, Chinins und Morphins findet, zu letzteren stehen. Diese harzige Materien lösen sich in Säuren auf, werden durch Alkalien gefällt, können weder im alkalischen noch im neutralen Zustande krystallisirt erhalten werden, sind von den eigenthümlichen Alkaloiden des Vegetabils verschieden, aber vielleicht nur Zersetzungsprodukte derselben.

Die beiden andern Substanzen können rein krystallisirt erhalten werden und besitzen nicht entschiedene Eigenschaften. Wir wollen die alkalische Materie *Menispermin* und die zweite Materie *Paramenispermin* nennen, weil wir sie mit der ersteren gleich zusammengesetzt gefunden haben.

Von dem Menispermin.

Diese Substanz ist weifs, halb durchsichtig und gleicht im äufseren Ansehen dem Cyanquecksilber; sie krystallisirt in 4seitigen mit 4 Flächen zugeschärften Prismen. Sie besitzt keinen Geschmack und scheint keine bemerkenswerthe Wirkung auf den thierischen Organismus zu haben; einer von uns nahm 6 Gran davon, ohne eine Wirkung davon zu spüren. Sie schmilzt bei 120°; in einer Glasröhre weiter erhitzt zersetzt sie sich unter Hinterlassung einer reichlichen Menge Kohle; in einem weiter offenen Gefäfse erhitzt hinterläfst sie nur wenig Kohle. Da wir hierbei die Produkte nicht auffangen konnten, so können wir nicht sagen, ob hier eine Zersetzung oder eine bloſse Verflüchtigung stattfindet; wir glauben jedoch das erstere, denn wir erhielten in einem darüber gehaltenen Gefäfse nichts Verdichtetes.

Das Menispermin ist in Wasser unlöslich; Alkohol und Aether lösen es schon in der Kälte, besser aber in der Wärme und lassen es beim Verdampfen herauskrystallisiren.

In mehr oder minder verdünnten Säuren löst es sich auf und sättigt dieselben; aus der Lösung wird es durch Alkalien

Digitized by Google

unverändert wieder niedergeschlagen. Koncentrirte Schwefelsäure scheint kalt nicht darauf zu wirken und färbt es nicht roth; in der Wärme löst sie dasselbe, ohne sich merklich zu färben, auf, und läfst es auf Zusatz von Wasser und Ammoniak wieder fallen.

Koncentrirte Salpetersäure scheint das Menispermin in der Kälte gleichfalls nur wenig anzugreifen; allein in der Wärme verwandelt sie dasselbe in eine gelbe harzige Materie und in Kleesäure.

Mit Säuren bildet das Menispermin vollkommene Salze; wir haben das schwefelsaure Salz in prismatischen Nadeln krystallisirt erhalten. Es schmilzt bei 165° Cels. und gleicht in diesem Zustande dem Wachs; weiter erhitzt röthet es sich etwas und zersetzt sich unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas, welche Eigenschaft alle schwefelsauren Alkaloide mit einander gemein haben.

100 Theile krystallisirten schwefelsauren Menispermins enthalten 85 wasserfreien Salzes
15 Wasser

85 des wasserfreien Salzes gaben durch ein Barytsalz zerlegt 20 schwefelsauren Baryts = 6,875 Schwefelsäure.

Das Salz besteht demnach aus:

78,125 Menispermin
6,875 Schwefelsäure
15,000 Wasser

Das Mischungsgewicht des Menispermins ist nach diesen Zahlen = 5695 u. die Zusammens. des Salzes in Atomen =

10	Aq	=	1124,80	= 15,36
	$\dot{M}e$	=	5695,00	= 77,79
	$\ddot{S}$	=	501,16	= 6,84

Man sieht aus dieser Analyse deutlich, dafs das analysirte Salz basisch war, was auch durch dessen Reaktion auf Lakmuspapier schon vorher angezeigt war. Vergleichen wir das

aus der Elementaranalyse erhaltene Aequivalent des Menispermins mit dem aus dem schwefelsauren Salze erhaltenen, so finden wir dasselbe 4mal gröfser, woraus sich ergibt, dafs das Salz 4fach basisch ist. Die obige Formel wird daher $\dot{M}^4 \ddot{S} + Aq^{10}$.

Aus der weiter unten folgenden Elementaranalyse ergibt sich, dafs das Menispermin dem für alle Alkaloide geltenden Gesetze folgt, dafs es nämlich Stickstoff in dem zur Bildung von Ammoniak nöthigen Verhältnisse enthält.

Von dem Paramenispermin.

Das Paramenispermin ist bei gewöhnlicher Temperatur der Luft fest; es krystallisirt in 4seitigen Prismen mit rhombischer Basis und die Krystalle setzen sich gewöhnlich, an dem Rande des Gefäfses hinaufsteigend, in strahligen sternförmigen Massen zusammen. Es zersetzt sich vermöge seiner Flüchtigkeit nur schwierig in der Hitze. In einer Röhre kann man es leicht ohne Zersetzung verflüchtigen. Macht man diesen Versuch auf einem Uhrglase über der Weingeistlampe, so zeigt sich eine sehr nette Erscheinung: kaum ist es vollkommen geschmolzen, was bei 250° C. geschieht, so sieht man es in weifsen Dämpfen aufsteigen, welche, wenn man die Lampe hinwegnimmt, als Schnee wieder heruntersinken; man sieht selbst geschmolzene Kügelchen der Materie sich mit einer glänzenden krystallinischen Kruste überziehen, wie sich ein an dem Löthrohre erhitztes Körnchen Antimon mit einem Ueberzuge von Antimonoxyd bedeckt.

Das Paramenispermin wird nicht merklich vom Wasser aufgelöst; Aether löst nur Spuren davon; sein eigentliches Lösungsmittel ist absoluter Alkohol, welcher es sowohl in der Kälte, als in der Wärme aufnimmt. Die Mineralsäuren wirken bei 14° nur sehr wenig darauf; in der Hitze zersetzen sie es in mehrere Produkte. Verdünnte Säuren lösen es

Digitized by Google

allein ohne sich damit zu sättigen und wirkliche Salze damit zu bilden. Wir betrachten es deshalb nicht als eine alkalische Basis.

Zusammensetzung des Menispermins und des Paramenispermins.

Die Zusammensetzung dieser beiden Substanzen ward für uns ein sehr interessanter Punkt. Ein neues Alkali und eine flüchtige Substanz, beide krystallisirbar, mufsten nothwendig unsere ganze Aufmerksamkeit auf sich ziehen. Wir haben nur zu bedauern, dafs sich diese Substanzen in so geringer Menge in den Kockelskörnern finden, da wir ihre Eigenschaften gern weiter ausgemittelt hätten; jedoch glauben wir sie hinlänglich genau karakterisirt zu haben, dafs man sie mit keiner andern Substanz verwechseln kann.

Wir bedienten uns zur Elementaranalyse dieser beiden Substanzen der Methode des Hrn. Gay-Lussac, welche von Vortheil ist, wenn man nur geringe Mengen der zu untersuchenden Substanz besitzt, und machten 4 Analysen von jeder Substanz, je 2 zur Bestimmung des Stickstoffs und 2 zur Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs. Folgendes ist das Mittel aus diesen 4 unter sich gut übereinstimmenden Analysen:

Kohlenstoff	71,80
Stickstoff	9,57
Wasserstoff	8,01
Sauerstoff	10,53

Dies gibt die Formel $C_9\ N_1\ H_{12}\ O$, oder wenn man, um die Analogie zwischen dieser Substanz und den andern Alkaloiden zu erhalten, 2 At. Stickstoff annimmt, $(C_9\ N_2\ H_{12}\ O) \times 2$. Auf 100 Theile berechnet erhält man:

C_{18}	=	1375,884	=	72,31
N_2	=	177,038	=	9,31
H_{12}	=	149,760	=	7,87
O_2	=	200,000	=	10,52

Digitized by Google

Wir haben demnach hier 2 Substanzen von gleicher Zusammensetzung und verschiedenen physischen und chemischen Eigenschaften. Die eine ist alkalisch, sättigt die Säuren und krystallisirt mit denselben, während die andere nicht alkalisch ist, nicht die Säuren sättigt und flüchtig ist. Die Isomerie dieser beiden, in ihren Eigenschaften so verschiedenen Substanzen scheint uns einen lange Zeit bestrittenen Punkt aufzuklären. Die Alkalität organischer Substanzen hängt nicht von deren Zusammensetzung, von der Gegenwart 2er Atome Stickstoff ab, denn hier sehen wir 2 genau gleich zusammengesetzte Substanzen, wovon blos die eine die Rolle einer salzfähigen Base spielt; übrigens hat schon früher einer von uns diese Meinung aufgestellt und entwikkelt (Annales de Chimie et de Physique T. 52 p. 385).

Die Bereitung des Menispermins, Paramenispermins und der Hypopikrotoxinsäure wird wahrscheinlich von mehreren Chemikern versucht werden; wir wollen daher hier mit wenig Worten eine kürzere Methode zu deren Darstellung angeben, was wir jetzt können, nachdem wir die in den Kokkelskörnern enthaltenen Substanzen kennen gelernt haben. Man zieht die zerstofsenen ungeschälten Kockelskörner mit kochendem Alkohol von 36° aus, filtrirt und destillirt den Alkohol ab, behandelt das zurückgebliebene Extrakt mit heifsem Wasser, um das Pikrotoxin auszuziehen, welches aus der angesäuerten abgedampften Flüssigkeit beim Erkalten herauskrystallisirt. Aus Alkohol erhält man das Pikrotoxin niemals in dicken prismatischen Nadeln krystallisirt.

Die von dem Pikrotoxin befreite Masse behandelt man mit gesäuertem Wasser, um das Menispermin und Paramenispermin auszuziehen, welche man alsdann nach der oben angegebenen Methode trennt.

Zur Darstellung der Hypopikrotoxinsäure behandelt man die rückständige mit siedendem Wasser gewaschene Masse

Digitized by Google

mit Aether, so lange dieser etwas aufnimmt; was zurückbleibt ist die braune Säure, welche man zur Reinigung in Alkohol oder in alkalischem Wasser auflöst und im letzteren Falle durch eine Säure fällt.

Fassen wir den 2ten Theil unserer Arbeit zusammen, so finden wir, dafs die Schale der Kockelskörner aus den folgenden Materien besteht:

Wachs
Fette Materie
Chlorophyll
Harzige Materie
Gummi
Amylum
Hypopikrotoxinsäure (Hypococculinsäure)
Gelbe alkalische Materie
Menispermin (Cocculin)
Paramenispermin (Paracocculin)

Unorganische Substanzen:

Salpetersaures Kali
Schwefelsaures —
Kohlensaures —
Chlorkalium
Kohlensaurer Kalk
Mangan
Eisen
Kupfer.

Bemerkungen der Redaktion zu der Abhandlung der Herren Pelletier und Couerbe.

Die Versuche der Herren Pelletier und Couerbe über die Kockelskörner genügen kaum den mäfsigsten Anforderungen, die man an eine wissenschaftliche Arbeit zu machen berechtigt ist. Man wird in der That ganz irre über den

Digitized by Google

Zweck einer chemischen Untersuchung. Die beiden Autoren, welche in Frankreich zu den ausgezeichnetsten Pharmaceuten gezählt werden, haben die Absicht, uns mit den Bestandtheilen eines organischen Produkts, sodann mit der Natur und Zusammensetzung desselben bekannt zu machen. Beschäftigen wir uns nun damit, zu untersuchen, wie weit sie sich letzterem Ziele genähert haben.

Um irgend eine neue Thatsache in der Chemie als eine Wahrheit festzustellen, ist es unumgänglich nothwendig, sie mit solchen Beweisen zu unterstützen, denen sich logisch nichts entgegensetzen läfst. Im entgegengesetzten Falle hat die Wissenschaft keinen Nutzen davon; so lange ihre Richtigkeit in Zweifel gestellt bleibt, ist es gerade so gut, als wenn sie nie bekannt geworden wären. Die Hrn. Pelletier und Couerbe haben das Detail ihrer Analysen des Pikrotoxins, der Hypopikrotoxinsäure, des Menispermins und des Paramenispermins gänzlich übergangen; man weifs kaum, ob mehr Arroganz oder mehr Eitelkeit diesem Verfahren zum Grunde liegt. Es ist Arroganz, wenn diese Herren die unbedingte Anerkennung ihrer unbewiesenen Formeln verlangen; es ist Eitelkeit, wenn sie sich durch die Unterdrückung des Details vor der Nachweisung eines Fehlers oder Irrthums zu schützen suchen. Folgendes Beispiel wird zeigen, dafs dieses Urtheil weder unverdient noch zu hart ist.

Die Herren Pelletier und Couerbe haben in dem Pikrotoxin gefunden:

Kohlenstoff	60,91
Wasserstoff	6,00
Sauerstoff	33,09

Gesetzt nun, es komme ein anderer Chemiker A, welcher ebenfalls ohne beweisende Versuche uns sagt, das Pikrotoxin besitze eine andere Zusammensetzung; es komme ein dritter, B, auf dieselbe Art mit einer neuen Analyse, die

auch nicht übereinstimmt: was würde man in dieser Lage zu thun haben? Keiner dieser Chemiker hat die kleinste Bürgschaft für seine Analyse geleistet; wir haben keinen Grund, die eine für richtiger als die andere zu halten; wir werden alle drei in Frage stellen; unser Urtheil ist so unbestimmt wie vorher, wo diese Analysen noch nicht existirten.

Nun hat aber Herr Dr. Oppermann vor 3 Jahren (Magazin der Pharmacie T. 35 p. 233) eine Analyse des Pikrotoxins geliefert und zwar haben ihm gegeben:

0,400 Grm. der Subst. 0,880 Kohlensäure u. 0,220 Wasser

0,1 Grm. lieferte ihm ferner 112,31CC Kohlensäure bei 0° u. 28''B und 0,056 Wasser.

Diese beiden Analysen gaben in 100 Theilen:

I.	II.	
61,434	61,53065	Kohlenstoff
6,110	6,22160	Wasserstoff
32,456	32,24775	Sauerstoff

Daraus läfst sich nun mit genügender Wahrscheinlichkeit die folgende Formel für die theoretische Zusammensetzung entwickeln:

			in 100:
5 At.	Kohlenstoff	= 382,185	61,67
6 „	Wasserstoff	= 37,438	6,04
2 „	Sauerstoff	= 200,000	32,29
		619,623	

Man wird mit uns folgende Schlüsse machen. Herr Dr. Oppermann hat seine Analysen nach zwei gänzlich verschiedenen Methoden angestellt; in der einen hat er den Kohlenstoff dem Gewichte, in der andern dem Volumen nach ausgemittelt; die Resultate sind völlig übereinstimmend ausgefallen: erster Grund. Sodann hat Hr. Dr. Oppermann in derselben Abhandlung eine vollkommen richtige Analyse des Mannits geliefert, während von allen Analysen des Herrn

Digitized by Google

Pelletier, welche wiederholt wurden, bewiesen worden ist, dafs sie falsch sind; dies ist ein zweiter Grund, die erstere für richtiger zu halten. Wir müssen natürlich annehmen, dafs die analysirte Substanz in beiden Fällen gleich rein war, indem sich das Gegentheil nicht beweisen läfst.

Man wird mir entgegnen: die Herren Pelletier und Couerbe haben das Atomgewicht ihres Pikrotoxins durch die Analyse seiner Bleiverbindung ausgemittelt und dieses stimmt mit dem Atomgewichte überein, zu welchem sie durch die Elementaranalyse gelangt sind. Man wird mir aber erlauben zu behaupten, dafs die Analysen dieser Bleiverbindungen von einem deutschen Apothekerlehrlinge verworfen werden würden. Sie haben erhalten:

	I.	II.
Bleioxyd	48	45
Pikrotoxin	52	55

Sind diese Analysen mit einem und demselben Salze angestellt, so sind sie erbärmlich; sind es zwei verschiedene Salze, so mufs man fragen, welcher Grund vorliege, die erste für richtiger als die zweite zu halten. Nach der einen ist das Atomgewicht 1510,1, nach der andern 1702,2. Wie kann man beide Atomgewichte mit einander vereinigen; sind diese Salze neutral, basisch oder sauer? Man sieht, dafs man durch die Analyse dieser Salze um keinen Schritt weiter gekommen ist. Nichts war aber leichter, als darüber Gewifsheit zu erhalten.

Die Zusammensetzung des Pikrotoxins und Brucins als bekannt vorausgesetzt, konnte durch die Analyse der Verbindung beider, welche nach der Beschreibung der Herren Pelletier u. Couerbe leicht rein und krystallisirt erhalten werden kann, über die Richtigkeit des obigen Atomgewichtes mit Sicherheit entschieden werden. Die Verbrennung dieser Verbindung würde eine gewisse Menge Kohlenstoff, Stick-

Digitized by Google

stoff etc. gegeben haben, welche wenigstens annähernd genau, mit dem Kohlenstoff-, Stickstoff- etc. Gehalte, einer Verbindung von 1 oder 2 Atom Pikrotoxin mit 2 oder 1 At. Brucin hätte übereinstimmen müssen. Dies ist aber nicht geschehen.

Ueber die saure Natur des Pikrotoxins läfst sich nicht streiten; Zucker und Stärke verbinden sich mit Basen, ohne dafs es jemanden einfallen wird, diese Körper Säuren zu nennen; mit dem Pikrotoxin ist es nicht anders. Wir wollen uns aber lediglich an Zahlen und Thatsachen halten.

Die Hrn. Pelletier und Couerbe haben ferner eine neue Säure untersucht; sie haben darin als Mittel dreier Analysen gefunden:

Kohlenstoff	64,14
Wasserstoff	6,09
Sauerstoff	29,77

Daraus folgen für die theoretische Zusammensetzung:

			100
C_{11}	=	840,818	63,60
H_{13}	=	81,120	6,13
O_4	=	400,000	30,27

Diese Formel pafst, um mich eines trivialen Ausdrucks zu bedienen, auf die Analyse wie die Faust auf ein Auge. Die Analyse hat ½ p. C. Kohlenstoff mehr, und weniger Wasserstoff als die Formel gegeben, während gerade das Umgekehrte in der Praxis sich zeigt. Anstatt ferner das Atomgewicht der Säure zu bestimmen und daraus die einzige Formel zu entwickeln, welche die Zusammensetzung zuläfst, nehmen sie eine andere an, welche ihre eigene Unrichtigkeit an der Stirne trägt; auf die angegebene procentische Zusammensetzung kann man 10 Formeln berechnen, die sich derselben noch mehr nähern, ohne dafs sie dadurch gröfseres Vertrauen verdienten. Nur das Mischungsgewicht kann über

Digitized by Google

die theoretische Zusammensetzung und mithin über die Formel entscheiden, denn es ist die Summe der Atomgewichte der einzelnen Elemente, welche in der Verbindung enthalten sind. Ueber den Grund, warum sie dieser Säure den Namen Unterpikrotoxinsäure geben, wird man nur lächeln können.

Die Analyse des Menispermins und Paramenispermins übersteigt vollends allen Glauben. Sie haben gefunden in 4 Analysen Folgendes:

	Menispermin, Mittel von 4 Analysen:		Paramenispermin, Mittel von 4 Analysen:
Kohlenstoff	71,80	—	71,80
Stickstoff	9,57	—	9,57
Wasserstoff	8,01	—	8,01
Sauerstoff	10,53	—	10,53

Wenn man die Zahlen in beiden Analysen betrachtet, so wird man mich des Irrthums beschuldigen; Pelletier u. Couerbe geben sie aber als das Mittel der procentischen Zusammensetzung beider Substanzen; man wird doch nicht voraussetzen wollen, dafs sie aus den Zahlen, welche die Analyse des Menispermins und Paramenispermins lieferte, nachdem sie beide zusammenaddirt, das Mittel gezogen haben: denn wenn man mir dies zugibt, so mache ich mich nicht allein anheischig, die Isomerie des Strychnins und Chinins, sondern auch die Identität des Herrn Pelletier mit dem verstorbenen Girtanner zu beweisen, alles durch die bloſse Berechnung und ohne Elementaranalyse.

Die Hrn. Pelletier u. Couerbe berechnen die theoretische Zusammensetzung aus der procentischen, nachdem sie vorher das Atomgewicht des Menispermins bestimmt hatten. Das Mischungsgewicht der aus der Luft gegriffenen Formel ist — — — 1902,682
das gefundene Mischungsgewicht 5695,00; beide müssen bekanntlich gleich seyn, da sie es aber nicht sind, so schlie-

fsen diese Herren daraus, dafs das schwefelsaure Menispermin, das sie untersuchten, 4mal so viel Basis als das neutrale enthält, welches letztere unbekannt ist; in diesem Falle würde aber das Atomgewicht des Menispermins 1423,5 und nicht 1902,682 betragen.

Dafs sie das Paramenispermin isomerisch mit dem Menispermin annehmen, ohne im Stande gewesen zu seyn, das Atomgewicht des ersteren zu bestimmen, kann nicht auffallend seyn: dies wufsten sie nicht besser.

Der Stickstoffgehalt beider Substanzen ist nach der Methode des Hrn. Gay-Lussac bestimmt, von welcher bewiesen ist, dafs sie bei Substanzen, die wenig Stickstoff enthalten, durchaus ungenaue Resultate gibt.

Ich komme nun zu einem interessanten Schlusse dieser beiden Analytiker. Man hat die Erfahrung gemacht, dafs keine organische Base existirt, die nicht eine gewisse Menge Stickstoff enthält; man hat ferner gefunden, dafs dieser Stickstoff in einem Atomgewichte derselben gerade 2 Atome beträgt; man hat daraus geschlossen, dafs dieser unveränderliche Stickstoffgehalt in einer gewissen Beziehung steht zu der Fähigkeit dieser Klasse von Körpern, die Säuren zu neutralisiren. Der Gültigkeit dieses Schlusses hat bis jetzt keine Thatsache entgegengestanden; es ist vollkommen gewifs, dafs die erste wohlkarakterisirte *stickstofffreie* organische Basis, welche entdeckt wird, ihn umwirft, allein Pelletier und Couerbe beweisen auf eine andere Art, dafs er falsch ist, denn »die Isomerie dieser beiden Materien (des Menispermins und Paramenispermis) scheint uns einen lange bestrittenen Punkt aufzuklären. Die Alkalinität organischer Substanzen hängt nicht von ihrer Zusammensetzung, hängt nicht von der Gegenwart des Stickstoffs im Verhältnisse von 2 Atomen ab, denn wir haben hier zwei Körper, von denen der eine ein Alkali und der andere keines ist und die beide die

nämliche Zusammensetzung haben. Dieser Schluſs ist isomerisch mit dem folgenden: Herr Sertürner hat die organischen Basen entdeckt, deswegen ist dem Hrn. Pelletier der Preis von 10,000 Franken von der Akademie zuerkannt worden.

Schliefslich will ich noch bemerken, daſs ich es für sehr beklagenswerth halte, daſs Hr. Couerbe, ein junger Mann von Fähigkeiten und grofsem Eifer, in eine für ihn so nachtheilige Schule gekommen ist. *J. L.*

Ueber die Zusammensetzung der Gerbesäure

von

J. Pelouze.

Aus einem Briefe an J. L., vom 21. Mai 1834. *)

Die Zusammensetzung der Gerbesäure kann nach meinen Analysen auf zwei Formeln bezogen werden, von denen Sie die Eine, C_{18} H_{16} O_{12}, für wahrscheinlicher halten als die andere C_{18} H_{18} O_{12}. Ihre Bemerkungen haben mich zu einigen neuen Versuchen geführt, welche über diese Frage keinen Zweifel mehr lassen.

Die Formel für die Gerbesäure C_{18} H_{18} O_{12}, so wie ich sie gegeben habe, schien mir alle Thatsachen und Erscheinungen, welche aus der Wirkung des Sauerstoffs und der Wärme auf diese Substanz hervorgehen, ganz befriedigend zu erklären. In der That geben C_{12} H_{12} O_8 + O_{10} = C_7 H_6 O_5 + C_5 O_{10} + H_6 O_3 oder 2 C_{18} H_{18} O_{12} +

*) Dieser uns soeben zugekommene Aufsatz schliefst sich den Seite 145 bis 179 gegebenen Abhandlungen an, und wir beeilen uns, ihn den Lesern der Annalen noch in diesem Hefte mitzutheilen. D. Red.

Digitized by Google

O_{33}) $= 3\ C_7\ H_6\ O_6 + 15\ CO_2 + 9\ H_2O$. Sie erklärt die Verwandlug der Gerbesäure in Kohlensäure und Gallussäure, ohne dafs das Volumen des Sauerstoffgases, worin sie vor sich geht, geändert wird.

Was die Wirkung der Wärme betrifft, so habe ich mir davon folgende Vorstellung gemacht: $4\ C_{18}\ H_{18}\ O_{12} = 4(C_{12}\ H_6\ O_3 + H_2O) + 3\ C_6\ H_6\ O_3 + 6\ CO_2 + 11\ H_2O$. Ich habe hier die Pyrogallussäure mit in Rechnung gebracht, weil ihre Bildung und Entstehung nicht vermieden werden kann, wenn man bis auf 220° und darüber erhitzt; sie verwandelt sich in Metagallussäure, und zwar läfst sich diese Veränderung nach beiden Formeln auf eine gleich einfache Weise erklären. In jedem Falle ist das Endresultat das nämliche.

Ich fand es in meinen früheren Analysen sehr auffallend, dafs stets eine kleine Portion Kohlenstoff mehr erhalten worden ist als die Rechnung gibt; Ihre Bemerkungen hinsichtlich des Wasserstoffgehaltes sind mir noch auffallender gewesen: wir haben beide genau die Quantität gefunden, welche die Theorie anzeigt, *) während man der Natur dieser Analysen nach einen kleinen Ueberschufs hätte erhalten müssen. Dieſs hat mich nun veranlafst, die Ursache dieser Unterschiede aufzusuchen und sie ist mir nicht entgangen. Sie liegt darin, dafs die Gerbesäure, nach der von mir angegebenen Methode bereitet, mit grofser Hartnäckigkeit eine kleine Portion Aether zurückhält. Indem sich bei dem Eintrocknen der syrupartigen Flüssigkeit der Aether abscheidet, veranlafst er die Bildung einer unzähligen Menge von kleinen hohlen Bläschen, deren Umfang beständig zunimmt, bis sie

*) Etwa 3 Wochen vorher ehe ich Ihren Brief erhielt, unterhielt ich mich mit Herrn Dumas über den Gerbestoff; er machte die nämliche Bemerkung wie Sie, dafs nämlich die Formel $C_{18}\ H_{16}\ O_{12}$ aus meinen Analysen eben so gut abgeleitet werden könne als die andere und dafs er die letztere für wahrscheinlicher halte.

zuletzt zerplatzen. Man bemerkt hierbei eine Art Knistern, ähnlich einer Reihe von elektrischen Funken. Wenn man nicht die Vorsicht gebraucht, den trocknen Rückstand in das feinste Pulver zu verwandeln, so bleibt bei demselben selbst noch bei 180° eine kleine Quantität Aetherdampf in den kleinen Bläschen zurück, welche stark genug sind, um seiner Expansionskraft Widerstand zu leisten.

Dies ist nun die eigentliche Ursache der kleinen Differenzen, die wir bei der Bestimmung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes erhalten haben; einmal damit bekannt war es leicht, durch neue Analysen von Gerbesäure, die in das feinste Pulver verwandelt und scharf ausgetrocknet worden war, so wie mit anderer, die aufs neue in Wasser gelöst und wieder von allem Wasser durch starkes Trocknen befreit war, über die Richtigkeit der in Frage stehenden Formeln für ihre Zusammensetzung zu entscheiden.

I. 0,809 sehr fein gepulverte und getrocknete Gerbesäure lieferte 0,280 Wasser und 1,501 Kohlensäure.

II. 0,793 vorher in Wasser aufgel., dann getrockn Gerbesäure lieferte 0,269 Wasser und 1,473 Kohlensäure.

Dies gibt für 100 Theile:

	I.	II.
Kohlenstoff	51,30	51,360
Wasserstoff	3,83	3,762
Sauerstoff	44,87	44,878
	100	100

Ich habe ferner die Sättigungskapacität aufs neue bestimmt und die nämlichen Zahlen erhalten, die ich für das neutrale gerbsaure Blei angegeben habe. Wenn man eine Auflösung von Gerbesäure mit einem Ueberschusse von essigsaurem Bleioxyde vermischt, so erhält man ein basisches Salz, welches auf 1 Atom Oxyd eine Quantität Säure enthält, die durch die Zahl 1326,5 ausgedrückt wird. Die For-

Digitized by Google

mel C_{18} H_{16} O_{12} würde 1337,7 geben. Die Unterschiede in dem Atomgewichte nach der Formel C_{18} H_{18} O_{12} und C_{18} H_{16} O_{12} sind so klein, dafs sie sich nicht als Entscheidungsgründe betrachten lassen, jedenfalls kommen aber die von mir gefundenen Zahlen der Formel C_{18} H_{16} O_{12} näher als der andern. Die oben angegebenen neuen Analysen zeigen überdies, dafs die letztere die richtige ist; sie läfst sich in der That aus meinen früheren Versuchen mit derselben Wahrscheinlichkeit entwickeln als die andere; nach den Thatsachen die jetzt vorliegen, mufs sie vorgezogen werden.

Ich habe den Wasserstoff mit der allergröfsten Sorgfalt bestimmt und zweifle durchaus nicht, dafs die 3 oder 4 Tausendtel Wasserstoff und Kohlenstoff, welche ich mehr erhielt als die Formel C_{18} H_{16} O_{12} anzeigt, einer kleinen Quantität anhängendem Aether zugeschrieben werden mufs. Die Gerbesäure, welche ich Ihnen gesendet habe, war von derselben, die zu meinen Analysen gedient hatte.

Ueber die kleine Baldrianwurzel (Valeriana officinalis L.)

von

Dr. Johann Bartholomä Trommsdorff.

I.

Bereits vor 25 Jahren stellte ich eine chemische Untersuchung der *kleinen Baldrianwurzel* (Valeriana officinalis L.) an (s. Journ. der Pharmac. 18 Bd. 1 St. S. 3 ff.), indefs entging mir damals die flüchtige Säure dieser Wurzel, die später zufälligerweise durch Pentz entdeckt wurde, der sie aber irrigerweise für Essigsäure hielt (s. Brandes Archiv des Apothekervereins 28 Bd. S. 337), von Grote aber als eine

Digitized by Google

eigenthümliche Säure erkannt (ebendas. 33 B. S. 160), hierauf aber von mir ausführlicher untersucht wurde (N. Journ. der Pharmacie 24 Bd. 1 St. S. 134 ff., 26 Bd. 1 St. S. 1 ff.).

Da im Verlaufe dieser Zeit die Phytochemie so manchen Fortschritt gemacht hat, so hielt ich es nicht für überflüssig, auch die Baldrianwurzel einer neuen Untersuchung zu unterwerfen. Da indessen die Natur des flüchtigen Baldrianöls und die Beschaffenheit der flüchtigen Baldriansäure aber bereits gehörig erörtert worden sind, so blieben diese hier unberücksichtigt, doch bemühete ich mich, den eigentlichen Sitz der Säure in der Wurzel aufzusuchen.

II.

Bestimmung der Feuchtigkeit. Hundert Theile der durchaus von Erde gereinigten Wurzeln verloren bei dem Austrocknen nach wiederholten Versuchen im Durchschnitte 75 Theile. Dieses stimmte auch mit meinen ältern Versuchen überein; 100 Pfund frische gereinigte Wurzeln hinterliefsen einmal 28 Pfund trockne, andere 100 Pfund aber 25 Pfund trockene Wurzeln, die einen solchen Grad der Trockenheit erreicht hatten, dafs sie sich pulvern liefsen. 100 Unzen frische Wurzeln gaben 25 Unzen trockene, und nahmen in feuchter Luft wieder 2 Unzen am Gewichte zu.

Es fragt sich: *wie ist die Valeriansäure in der Wurzel enthalten,* ist sie darin *frei* oder an eine *Base* gebunden?

Wenn man entweder frische oder getrocknete Wurzel mit Wasser der Destillation unterwirft, so erhält man meinen früheren Versuchen zufolge das ätherische Baldrianöl, welches eine ziemliche Menge Valeriansäure enthält. Das mit dem Oele übergegangene Wasser ist aber auch sauer und enthält Valeriansäure und Oel aufgelöst; neutralisirt man erstere durch Natron und dunstet die Flüssigkeit ab, so verflüchtigt sich das in Wasser gelöste Oel, theils aber er-

*) Auch diese Annalen Bd. VI S. 1-8. D. Red.

Digitized by Google

leidet es auch eine Zersetzung und scheidet sich als eine harzähnliche Masse ab, während die Valeriansäure an das Natron gebunden bleibt. Es ist also höchst wahrscheinlich, dafs die Valeriansäure in der Wurzel an das ätherische Oel gebunden ist. Indessen ist auch ein Theil der Valeriansäure an eine Base gebunden als ein valeriansaures Salz in der Wurzel enthalten. Dieses zeigen folgende Versuche.

Man destillire über eine beliebige Menge Baldrian mehrmals destillirtes Wasser ab, bis dasselbe übergeht ohne im geringsten sauer zu reagiren. Nach dem Erkalten setze man zu dem im Destillirkessel gebliebenen Rückstande etwas Phosphorsäure, und destillire wieder einen Theil der wässrigen Flüssigkeit ab. Das Destillat wird wieder sauer reagiren. Indefs ist die Säure zu sehr mit Wasser verdünnt, als dafs man sie auch durch den Geschmack wahrnehmen könnte.

Man nehme ferner ein halbes Pfund wässriges Baldrianextrakt, löse es in so viel Wasser auf, dafs die Lösung nur eine dünne Saftkonsistenz besitzt, und destillire einige Unzen Flüssigkeit über. Sie werden vielleicht noch unbedeutend sauer reagiren. Gieſst man aber wieder etwas Wasser hinzu und destillirt von neuem etwas über, so erhält man ein Destillat, welches durchaus nicht auf Lakmuspapier reagirt. Man setze nun etwas reine Phosphorsäure und noch etwas Wasser hinzu und destillire bei gelindem Feuer, bis der Rückstand dicklich wird. Das Destillat wird ungefärbt seyn, das Lakmuspapier stark röthen und säuerlich schmecken. Neutralisirt man das Destillat mit kohlensaurem Natron und dampft die Flüssigkeit zur Trockne ab, so erhält man ein weifses Salz, das den eigenthümlichen süfsen Geschmack und die andern Eigenschaften des valeriansauren Natrons besitzt. Destillirt man das Salz aus einer kleinen Tubulatretorte mit einer koncentrirten Lösung von Phosphorsäure, so geht *ölige Valeriansäure* mit allen ihren Eigenschaften über.

Der wässrige Aufguſs des Baldrians schmeckt bekanntlich süſslich. Nicht von der Gegenwart eines Zuckerstoffs, wenigstens keines gährungsfähigen, rührt dieser süſsliche Geschmack her, denn es gelang mir nicht, den Aufguſs durch Hefen in Gährung zu setzen; auch die frischer zerstampften und mit Hefen und Wasser versetzten Baldrianwurzeln lieſsen sich nicht in Gährung bringen. Es ist daher wahrscheinlicher, daſs der süſse Geschmack des Aufgusses von dem Vorhandenseyn eines baldriansauren Salzes in der Wurzel herrührt, obschon dessen Isolirung vielleicht nicht zu bewerkstelligen ist, weil alle bis jetzt von mir untersuchten valeriansauren Salze so leichtlöslich sind, und daher schwerlich durch Krystallisation oder Niederschlagung von den extraktiven Theilen der Wurzel getrennt werden können. Ich vermuthete indessen, daſs vielleicht der Aether ein Mittel abgeben dürfte, ein valeriansaures Salz auszuscheiden. Zu dem Ende wurde ein Theil der frischen Wurzel mit einigen Pfunden Aether in einer verstopften Flasche mehrere Wochen lang macerirt, und dann abgegossen. Er hatte eine gelbbräunliche Farbe angenommen und schmeckte bitterlich baldrianartig, aber gar nicht süſslich. Nachdem ein Theil des Aethers durch Destillation abgeschieden, wurde die rückständige Tinktur der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es blieb eine schwarzbraune schmierige Masse zurück, welche wiederholt mit heiſsem Wasser ausgezogen wurde. Das Wasser hatte sich gelb gefärbt, und hinterlieſs bei dem Verdunsten eine höchst geringe Menge eines *gelben bitterlich schmeckenden Färbestoffs* (Extraktivstoff), der mit Phosphorsäure destillirt keine Spur eines sauren Destillats gab, also kein valeriansaures Salz enthielt.

Die ausgewaschene schwarzbraune Masse schmeckte bitterlich und etwas kratzend, und verhielt sich wie das später anzuführende *Balsamharz*.

Demnach hatte der Aether kein valeriansaures Salz aus der Wurzel ausgezogen.

Die mit Aether ausgezogene Wurzel wurde nun mit Wasser kalt macerirt und die Flüssigkeit ausgepreſst. Sie besaſs eine gelbbraune Farbe, und schmeckte baldrianartig und süſslich. Nachdem solche filtrirt, wurde sie gelinde verdunstet, allein es konnte daraus durchaus nichts Krystallinisches abgeschieden werden. Durch fortgesetzte Verdunstung erhielt ich ein sehr schönes Baldrianextrakt, aus welchem, auf die vorhin angegebene Art, ölige Baldriansäure abgeschieden wurde.

Durch Behandlung der Baldrianwurzel mit Alkohol gelang die Abscheidung eines valeriansauren Salzes eben so wenig, als durch die Behandlung mit Aether.

Demnach halte ich die oben angegebene Vermuthung über die Gegenwart valeriansaurer Verbindungen in der Wurzel für erwiesen.

Amylon der Baldrianwurzel. Schon meine ältere Untersuchung der Baldrianwurzel hatte ergeben, daſs diese Wurzel eine geringe Menge Amylon oder Salzmehl enthält, und die neuen Versuche haben dieses bestätigt.

Einige Pfunde sorgfältig gereinigte Baldrianwurzeln wurden in einem Mörser dichtig mit Wasser durchstoſsen, und die breiartige Masse scharf ausgepresst. Diese Operation wurde 3mal wiederholt. Die ausgepreſsten Flüssigkeiten waren trübe, von schmutzig graubrauner Farbe und einem eigenthümlichen, zwar starken Baldriangeruche, der jedoch nicht so intensiv schien, wie der Geruch, den die getrocknete Wurzel beim Stoſsen verbreitet. Diese Flüssigkeiten blieben ruhig in einem gläsernen Kolben stehen und setzten eine schmutzig weiſse Masse ab, von der die noch immer etwas trübe Flüssigkeit abgegossen wurde. Die Masse ward wiederholt durch Schütteln mit kaltem Wasser und Absetzen

Digitized by Google

gereinigt, und erschien nun als ein fast weifses Pulver, das in kaltem Wasser unlöslich war, mit kochendem Wasser einen Kleister gab, der durch Jodtinktur sich dunkelblau färbte. Im Platintiegel wurde dieses Satzmehl bald weich, gab einen säuerlichen stechenden Geruch von sich, brannte mit Flamme und hinterliefs nach dem vollständigen Verbrennen kaum 0,5 Proc. Asche, die kein Kali enthielt, sondern blos aus phosphorsaurem Kalk und einer Spur Kieselerde bestand. Bei der trockenen Destillation wurde aufser einer säuerlichen Flüssigkeit ein dickes Brenzöl erhalten, und im Rückstande blieb eine lockere Kohle. Das Amylon war noch mechanisch mit einigen holzigen Theilen der Wurzel vermengt, die sich nicht davon trennen liefsen. Uebrigens scheint dieses Satzmehl von dem gewöhnlichen Amylon nicht wesentlich verschieden zu seyn, und gab mit Schwefelsäure behandelt Stärkemehlzucker.

Eiweifsstoff der Wurzel. Nachdem das Satzmehl aus der mit Wasser behandelten ausgepreſsten Wurzel abgesondert und sich die Flüssigkeit noch möglichst geklärt hatte, wurde solche in einem silbernen Kessel zum raschen Sieden gebracht; es schied sich eine schmutzig graue flockige Masse aus, die bei dem Koliren auf der Leinewand zurückblieb. Sie wurde mehrmals mit siedendem Wasser ausgewaschen und getrocknet. In Alkohol und Aether war sie unlöslich, in kalter ätzender Kalilauge quoll sie auf, und löste sich endlich vollständig. Im Platintiegel erhitzt blähte sich die Masse auf, stiefs beim Erhitzen stinkende ammoniakalische Dämpfe aus, brannte mit Flamme und liefs eine Kohle zurück, die sich schwer einäschern liefs und etwas phosphorsauren Kalk gab. Demnach wäre diese stickstoffhaltige Substanz nichts anderes als ein eiweifsartiger Stoff.

Andere Bestandtheile des ausgepreſsten Saftes der Wurzel. Nachdem aus dem ausgepreſsten Safte das Satzmehl und der

Digitized by Google

Eiweifsstoff geschieden, ward die klare Flüssigkeit zur Konsistenz eines dünnen Syrups verdunstet und mit starkem Alkohol (76^0_0) versetzt, worauf sich eine schleimige Substanz abschied, die im Seihezeuge gesammelt und mit kochendem Alkohol ausgewaschen wurde. Die abgesonderte geistige wässerige Flüssigkeit ward in eine Retorte gebracht, der gröfste Theil des Alkohols davon abdestillirt, der Rückstand dann verdunstet und nochmals auf gleiche Art mit Alkohol behandelt, worauf sich noch eine geringe Menge der erstern Substanz ausschied, die nach dem Auswaschen mit kochendem Alkohol zur vorigen gethan wurde.

Dieser durch Alkohol ausgeschiedene Stoff besafs folgende Eigenschaften: er war nach dem Trocknen dunkelbraun von Farbe, fast schwarz; zerrieben hellbraun. Schwer zerreiblich. Ohne Geschmack. Im Alkohol und in Aether völlig unlöslich. Wasser gab damit eine schäumende, dickliche, etwas klebende Lösung von dunkelbrauner Farbe. Diese Lösung röthete das Lakmuspapier unmerklich, wurde weder vom Kalihydrat, noch kohlensaurer Kalilösung, noch von Barytwasser verändert, gab mit Hausenblasenlösung keine Trübung, veränderte weder die Eisenoxydul- noch Oxydsalze, wurde von Chlorbaryumlösung nicht gefällt, blos durch oxalsaures Ammoniak ein wenig getrübt, und brachte auch mit dem essigsauren Blei eine Trübung hervor. Zinnchlorür entfärbte die Lösung und gab einen starken Niederschlag, Säuren aber brachten keine Veränderung hervor.

Demnach ist diese Masse nichts anderes als *Schleim*, vielleicht gefärbt durch einen besondern Extraktivstoff, wofern ihm nicht schon selbst die Farbe eigenthümlich ist. Doch konnte derselbe wohl auch einige Salze enthalten. Deshalb wurden noch folgende Versuche angestellt: die wässerige Lösung der Substanz wurde so lange mit basisch essigsaurer Bleiauflösung versetzt, als noch ein Niederschlag ent-

Digitized by Google

stand. Die über dem schiefergrauen Niederschlag stehende Flüssigkeit war noch gelb gefärbt, obschon sie überschüssiges Blei enthielt. Machdem der Niederschlag abgesondert, wurde das überschüssige Blei durch Schwefelwasserstoff ausgeschieden, worauf sich nach Absetzung des Schwefelbleies die Flüssigkeit auch völlig farblos zeigte. Sie verbreitete beim Verdunsten einen sehr starken Essiggeruch, und hinterliefs eine sehr geringe Menge einer gelblich weifsen Salzmasse. Im Platintiegel verbrannte diese unter Erscheinung eines essigsauren Salzes; es blieb eine Asche zurück, die gröfstentheils aus kohlensaurem Kali, einer geringen Menge kohlensaurer Kalkerde, etwas phosphorsauren Kalk und einer Spur schwefelsauren Kalk bestand.

Der durch essigsaures Blei entstandene Niederschlag wurde in Wasser verbreitet, und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Es ward eine gelbliche Flüssigkeit erhalten, die, nachdem sie durch Verdunsten koncentrirt worden, einen sehr sauren Geschmack besafs. Als sie ziemlich dicklich war, wurde sie mit Alkohol versetzt, der eine Auflösung bewirkte, aber ein graulich weifses Pulver abschied, das im Platintiegel verbrannt eine geringe Menge schwefelsauren Kalk hinterliefs.

Die alkoholische Lösung war gelblich gefärbt; sie liefs sich nicht krystallisiren; mit Ammoniak neutralisirt, durch essigsaures Blei zersetzt, und abermals durch Schwefelwasserstoff zerlegt, wurde sie reiner dargestellt, und zeigte nun bestimmt die karakteristischen Eigenschaften der Aepfelsäure.

Demnach dürfen wir wohl annehmen, dafs die den *Schleim* begleitenden Substanzen ein *färbender Extraktivstoff*, *saures äpfelsaures Kali*, *äpfelsaure Talkerde*, *schwefelsaurer* und *phosphorsaurer Kalk* waren.

Scheidung des in Alkohol gelösten Stoffes. Nachdem nun durch den Alkohol der Schleim und jene genannten Salze geschieden worden, liefs ich die alkoholische Lösung gelinde

verdunsten, setzte etwas Wasser hinzu, um die letzten Antheile Alkohol fortzuschaffen, und setzte die Verdunstung in einer Temperatur von 80° Cent. fort. Es blieb eine zähe extraktartige Masse zurück, die einen eigenthümlichen lederartigen Geruch besafs; in dünne Fäden gezogen war sie gelbbraun und durchsichtig, der Geschmack war anfangs süfslich, hintennach ein wenig bitterlich.

Ein Theil dieses Extraktes ward mit der gröfsten Sorgfalt ausgetrocknet, so dafs es zu Pulver zerrieben werden konnte. Es war nämlich ganz dünn auf Porzellanteller aufgestrichen worden und diese in einen Trockenofen gesetzt. Dieses völlig ausgetrocknete Extrakt wurde weder von kaltem, noch von kochendem *absolutem* Alkohol gelöst; auch war es in absolutem Aether unlöslich. Alkohol von 90 p. C. löst es aber beim Kochen auf, und 70procentiger Alkohol bewirkte schon in der Kälte eine Auflösung.

Im Wasser löste sich dieses Extrakt leicht und vollständig zu einer durchsichtigen gelbbraunen Flüssigkeit auf. Diese verhielt sich gegen Reagentien folgendermafsen: Lakmuspapier wurde geröthet; Hausenblasenlösung brachte keine Trübung hervor; Chlorürzinnlösung keine Veränderung; die Lösung von Brechweinstein eben so; essigsaures Baryt, salpetersaures und essigsaures Blei, salpetersaures Silber, essigsaures Kupfer brachten weder Trübung noch Niederschlag hervor, eben so wenig entstand durch Oxalsäure oder oxalsaures Ammoniak, oder durch Eisenchlorür und Eisenchloridauflösung irgend eine Veränderung, auch Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure veränderten die Lösung nicht, allein in Alkohol gelöstes Platinchlorür und Kohlenstickstoffsäure bewirkten Niederschläge, wodurch die Gegenwart eines Salzes mit Kalibase erwiesen ward.

Ein Theil des Extraktes ward im Platintiegel der Flamme ausgesetzt. Das Extrakt schmolz sehr bald, blähete sich

Digitized by Google

auf und verbreitete stinkende, nach Baldrian riechende Dämpfe. Diese entzündeten sich bald, brannten mit heller Flamme und hinterliefsen eine voluminöse Kohle, die nach dem völligen Verbrennen etwas reines kohlensaures Kali zurückliefs. Die schon früher beschriebenen Versuche erlaubten mir allerdings anzunehmen, dafs dieses Kali mit Valeriansäure verbunden im Extrakte enthalten gewesen.

Zur nochmaligen Bestätigung löste ich das noch vorhandene Extrakt in wenig Wasser auf, setzte in einer Tubulatretorte etwas liquide Phosphorsäure hinzu, und erhielt bei der Destillation eine Flüssigkeit, die wirklich Valeriansäure enthielt.

Demnach bestand dieses Extrakt aus einem *eigenthümlichen Extraktivstoffe (Baldrianstoff)* und *valeriansaurem Kali.*

Untersuchung der ausgepreſsten Baldrianwurzel. Die mit Wasser zusammengestofsene, ausgepreſste und getrocknete Wurzel wurde nun wiederholt mit Alkohol von 86 Procent so lange ausgezogen, bis sich derselbe nicht mehr färbte. Die Auszüge wurden zusammengegossen und stellten eine braune Tinktur dar, die durch Destillation vom gröfsten Theile des Alkohols befreiet ward. Das Destillat roch stark nach Baldrian. Der Rückstand wurde im Wasserbade verdunstet, etwas Wasser zugesetzt und das Verdunsten wiederholt, um den noch dabei befindlichen Alkohol zu scheiden. Es schied sich eine schwarze, stinkende, extraktförmige Masse aus.

Diese ward nun wiederholt mit kochendem Wasser behandelt. Das Wasser färbte sich anfangs dunkel braungelb, dann grünlich gelb, endlich blieb es farblos.

Zuerst wurden nun diese wässerigen Auszüge untersucht. Sie wurden zusammengeschüttet und in einer Porzellanschale gelinde verdunstet. Es blieb ein Extrakt zurück, das in absolutem Alkohol und Aether unlöslich war, sich in Wasser

Digitized by Google

leicht löste, etwas baldrianartig roch, bitterlich schmeckte, und sich ganz so verhielt wie der eigenthümliche Extraktivstoff der Baldrianwurzel, den wir kaum beschrieben haben; auch enthielt derselbe wohl noch eine geringe Menge valeriansaures Kali, denn als das Extrakt eingeäschert wurde, blieb eine Spur kohlensaures Kali zurück.

Die schwarze, stinkende, harzige Masse wurde nach dem Auswaschen mit Wasser nun mehrere Tage lang einer Temperatur von 100° Cent. ausgesetzt; allein sie trocknete nicht ganz aus, sondern blieb zähe. Ihr Geruch war unangenehm, lederartig. Der Geschmack bitterlich, kratzend. In der Wärme schmolz sie sehr leicht zu einem dicken schwarzen Balsam. Absoluter Aether löste sie schon in der Kälte sehr leicht auf, eben so löslich war sie in absolutem und wässrigem Alkohol, Terpentinöl, Steinöl, Citronenöl und Mandelöl, aber völlig unlöslich in ätzender Kali- oder Natronflüssigkeit. Im Platintiegel schmolz diese Substanz wie ein Oel und stiefs bei stärkerm Erhitzen viele dichte Dämpfe aus, die das Lakmuspapier rötheten, sich entzünden liefsen und mit sehr intensiver Flamme brannten. Endlich blieb eine Kohle zurück, die bei fortgesetztem Glühen völlig verschwand, ohne eine Spur von Asche zu hinterlassen.

Ich halte diese Substanz für ein eigenthümliches *Weichharz* oder *Balsamharz* und will noch dabei bemerken, dafs es nicht in die Klasse der sauren Harze gehört, denn die Auflösung desselben in Alkohol röthet die Lakmustinktur nicht, wird auch weder durch eine alkoholische Lösung des essigsauren Bleies noch Kupfers gefällt, und aufserdem ist dieses Harz auch unlöslich in ätzender Natronflüssigkeit.

Untersuchung der ausgepreſsten und mit Alkohol ausgezogenen Baldrianwurzel. Jetzt wurde die ausgepreſste und wiederholt mit Alkohol ausgezogene, dann aber wieder getrocknete Wurzel in Arbeit genommen. Sie besafs eine blafsgraue

Digitized by Google

oder vielmehr schmutzig weifse Farbe, keinen Geruch und Geschmack. Dieser Rückstand ward nun in einem silbernen Kessel mit einer hinreichenden Menge Wasser gekocht. Das Wasser färbte sich kaum etwas gelblich, und besafs weder Geruch noch Geschmack. Es enthielt indessen ein wenig Amylon aufgelöst, denn es ward von Jodtinktur blau gefärbt. Die ausgekochte Wurzel war nach dem Trocknen fast ganz entfärbt und konnte wohl als der reine *holzige Theil* betrachtet werden, weshalb sie auch keiner weitern Untersuchung unterworfen wurde.

Das wässrige Dekokt wurde bis zur Saftdicke verdunstet, und wiederholt mit starkem Alkohol geschüttelt, bis es klar blieb. Es hatte sich ein grauer flockiger Stoff ausgeschieden, welcher aus *Schleim* bestand, dem eine geringe Menge Amylon anhing; er stellte getrocknet eine graue geschmacklose Masse dar, weder in Alkohol noch Aether löslich, mit kaltem und heifsem Wasser eine trübe Auflösung bildend, die weder sauer noch alkalisch reagirte, und gegen Reagentien sich indifferent verhielt. Im Platintiegel verbrannt blieb eine graue Asche, die aus einer Spur Kali und phosphorsauren Kalk bestand.

Die geistig-wässrige Flüssigkeit, welche gelb gefärbt war, hinterliefs, nachdem sie im Wasserbade verdunstet worden, eine geringe Menge eines gelbbraunen Extrakts, das sich im Wasser leicht löste, keinen Geruch besafs, ein wenig bitterlich, aber gar nicht nach Baldrian schmeckte. Die wässrige Lösung war gelb gefärbt, reagirte nicht auf Lakmuspapier, wurde weder durch reine noch kohlensaure Alkalien getrübt, blos dadurch ein wenig dunkler gefärbt, Salpeter-, Salz- u. Schwefelsäure brachten weder Trübung noch Farbenveränderung hervor; Eisenchloridauflösung brachte einen schiefergrauen Niederschlag hervor; Leimauflösung keine Veränderung; essigsaure Bleiauflösung einen schmutzig gel-

Digitized by Google

ben Niederschlag, die überstehende Flüssigkeit war farblos; salpetersaure Silberauflösung kaum eine Trübung; salpetersaurer Baryt keinen Niederschlag; oxalsaures Ammoniak gab eine Trübung, auch brachte die Galläpfeltinktur einen weifslichen Niederschlag hervor. Die geringe Menge des Stoffs verstattete keine weitere Untersuchung. Man darf den angegebenen Erscheinungen zufolge wohl diese Substanz für nichts anderes als einen *färbenden Extraktivstoff* halten.

Rückblick.

Aus den angeführten Versuchen, mit Berücksichtigung der früheren ergibt sich, dafs in der Baldrianwurzel enthalten sind:

ein eigenthümliches flüchtiges mit Valeriansäure verbundenes Oel;
Amylon;
Eiweifsstoff;
eigenthümlicher Extraktivstoff (Baldrianstoff);
gelbfärbender Extraktivstoff;
ein Weich- oder Balsamharz;
Schleim;
valeriansaures Kali;
äpfelsaures Kali;
äpfelsaurer Kalk;
schwefelsaurer und phosphorsaurer Kalk;
Kieselerde;
Holzfaser.

Der holzige Theil beträgt gegen die auflöslichen Theile in der trocknen Wurzel im Durchschnitt $^5/_8$; von den auflöslichen beträgt der eigentliche Baldrianstoff den gröfsten Theil, und auf diesen folgt der Schleim; das Balsamharz beträgt ziemlich die Hälfte des Baldrianstoffs am Gewicht.

Man gibt die Baldrianwurzel theils in Substanz als Pulver, theils aber auch im Aufguſs, oder bereitet daraus das

Digitized by Google

Extrakt, eine Tinktur, oder scheidet das flüchtige Oel ab, das in Form eines Oelzuckers angewandt wird.

Gewifs verdienen die Bestandtheile dieser Wurzel, rücksichtlich ihrer arzneilichen Wirkungen näher geprüft zu werden; es ist gar nicht unwahrscheinlich, dafs das ätherische Baldrianöl seine hauptsächlichsten Wirkungen der damit verbundenen Valeriansäure verdankt, welche, wie wir früher gesehen haben, eine energische Säure ist, und deshalb verdiente diese Säure gewifs die Aufmerksamkeit der Aerzte in einem eben so hohen Grade, als manches der in neuern Zeiten aufgefundenen Alkaloide. Vorzüglich aber dürften wohl die valeriansauren Salze zu beachten seyn; wahrscheinlich wirken diese in kleiner Gabe sehr kräftig, und würden sich dann bequemer einnehmen lassen als Aufgüsse von der Wurzel.

Der wässrige Aufguſs der Baldrianwurzel enthält das valeriansaure Kali neben dem extraktiven Stoffe (Baldrianstoff) der Wurzel, aber nichts vom Balsam- oder Weichharze. In so fern der Baldrianstoff sich ebenfalls durch Arzneikräfte auszeichnet, dürfte auch wohl das Extractum valerianae frigide paratum, so wie es die preuſs Pharmakopöe vorschreibt, ein wirksames Arzneimittel seyn, da es das valeriansaure Salz, und auch noch etwas flüchtiges mit Valeriansäure verbundenes Oel enthält.

Die Tinctura valerianae aetherea unserer Pharmakopöe enthält kein valeriansaures Kali gelöst, wohl aber den Balsam- oder weichharzigen Stoff; das Destillat davon röthet die Lakmustinktur nicht im Geringsten, also ist in dieser Tinktur keine freie Baldriansäure enthalten.

Die gewöhnliche Tinctura valerianae enthält reichlich den Baldrianstoff und das Baldrianharz gelöst, aber keinen Schleim, wohl aber das valeriansaure Salz. Die Tinctura valerianae ammoniata scheint aufser Gebrauch gekommen zu

Digitized by Google

seyn; es ist auch nicht abzusehen, was das Ammoniak für einen besondern Einfluſs bei der Ausziehung der Wurzel haben soll.

Schlieſslich nun noch einige Bemerkungen über die im Handel vorkommende Baldrianwurzel. Man zieht gewöhnlich die in gebirgigen oder trockenen Gegenden wachsende Baldrianwurzel der auf ebenen sumpfigen Wiesen wachsenden vor, und brachte erstere unter dem Namen englischer Baldrian in Handel; er zeichnete sich allerdings durch einen stärkeren Geruch aus und gab auch etwas mehr ätherisches Oel aus: indessen fand ich doch keinen allzugroſsen Unterschied von dem in unserer Gegend häufig vorkommenden auf ebenen Wiesen wachsenden Baldrian, welcher gewöhnlich die schmalblättrige Varietät ist (Valeriana tenuifolia); seltener kommt die breitblättrige Varietät (Valer. media seu latifolia) vor. Späterhin fing man bei uns an, den Baldrian zu bauen; man hob die Pflanzen aus den feuchten Wiesen aus und setzte sie in einen gut bereiteten Ackerboden; dadurch erhielt man bedeutend gröſsere Wurzeln, die aber bei weitem nicht mehr so viel Oel ausgeben, auch weniger Valeriansäure zu enthalten scheinen als früher. Der auſserordentliche Verbrauch der Baldrianwurzel hat diesen Anbau veranlaſst, mit dem sich bei uns mehrere Dorfschaften beschäftigen. Glücklicherweise unterscheiden sie die ächte Pflanze doch von der Valeriana dioica, die in der That eine sehr kraftlose Wurzel enthält.

Digitized by Google

Chemische Untersuchung einer Koncretion, welche sich auf der Krystalllinse eines Pferdes gebildet hatte

von

Lassaigne.

(Auszug aus dem Journal de Chimie médicale, IX. 583.)

Die Gegenwart einer Koncretion, die sich auf der Krystalllinse bildete, ist ein Faktum, das man nach mehren instruirten Thierärzten beim Pferde noch nicht beobachtet hat; ich weifs selbst nicht, ob man schon einen ähnlichen Fall beim Menschen bemerkt hat; in den Werken, welche ich deshalb nachsah, fand ich wenigstens keine Erwähnung darüber.

Das Thier, auf dessen rechtem Auge sich diese Art Inkrustation gebildet hatte, die den vordern Theil der Krystallinse umgab, war ein altes mit diesem Auge blindes Pferd.

Die Inkrustation bestand aus über einander geschichteten Lagen, war sehr hart, brüchig, gelblich weifs und auf der Oberfläche warzig. Sie war ohngefähr 1 Millimeter oder ½ Linie dick; wog nach dem Austrocknen 0,410 Gramm, oder etwas mehr als 8 Gran. Sie bestand in 100 Th. aus:

eiweifsartiger thierischer Materie	29,3
phosphorsaurem Kalk	51,4
kohlensaurem Kalk	1,4
lösliche alkalische Salze . . .	17,7
	100

Die löslichen Salze bestanden in phosphorsaurem Natron, Chlornatron und einer Spur kohlensaurem Natron. Sie wurden nach dem Kalciniren der Koncretion durch Wasser ausgezogen.

Digitized by Google

Diese Art von Koncretion, von der man analoge besonders oft in dem Parenchym gewisser Eingeweide findet, kann man nicht als eine wahre Verknöcherung auf der Oberfläche der Krystallinse betrachten: denn die beiden Kalksalze sind darin in einem ganz andern Verhältnisse als in der Knochenmaterie enthalten. In letzterer ist das Verhältnifs des phosphorsauren Kalks zum kohlensauren wie 5 zu 1; in der Konkretion aber wie 51 zu 1. Bei einem so grofsen Unterschiede ist jede Idee von Analogie unzulässig.

Chemische Untersuchung einer Koncretion, die in einem Balggeschwulst am Kinnbacken eines Pferdes sich gebildet hatte

von

Rudolph Brandes.

Die Koncretion, welche der Gegenstand nachfolgender Untersuchung ist, erhielt ich von Herrn Thierarzt Bornebusch in Blomberg. Ein Landmann führte ihm eine achtjährige Stute zur Heilung vor, die an der rechten Seite des Kinnbackens im Trompetenmuskel, eine ganz hart anzufühlende Balggeschwulst hatte, von der Gröfse eines Putereies, wodurch das Pferd sehr am Fressen gehindert wurde. Nach der Aussage des Eigenthümers war die Geschwulst seit drei Jahren successiv zu der angegebenen Gröfse gewachsen.

Herr Bornebusch löste die ganze Verhärtung sammt der zelligen Capsel heraus und fand beim Durchschneiden derselben die Koncretion, die nachfolgend beschrieben ist.

Der Ductus stenonianus oder Speichelkanal, der von den Ohrdrüsen längs den Ganaschen herunterläuft, und sich zwi-

Digitized by Google

schen dem zweiten und dritten Backenzahne im Maule öffnet, stand mit diesem Steine in keiner Verbindung.

Beschreibung der Koncretion.

Diese Koncretion hatte eine länglich rundliche, an den beiden Enden etwas zugespitzte, oben rundliche und unten eingedrückte Form. Ihre Oberfläche war theils eben, theils körnig und besonders nach den Enden zu warzenförmig. Ihre Farbe war aufsen schmutzig gelblich und stellenweise röthlich weifs; im Innern war sie theils rein weifs, theils hell röthlichweifs. Beim Zerschlagen liefs sich ein unangenehmer widriger Geruch bemerken. Sie war gegen 3 Zoll lang und 1 Zoll dick und wog 2 Unzen und 3 Drachmen. Ihr spec. Gew. bei + 3° R. war 2,278. Sie bestand aus lauter koncentrisch schalig über einander liegenden Lamellen, die sehr fest an einander hafteten.

Chemische Untersuchung.

Wasser zeigte auf diese Koncretion keine Wirkung. In Salpetersäure löste sich eine Probe unter Aufbrausen auf, bis auf einen unbedeutenden Rückstand. Die saure Auflösung wurde durch salpetersaures Silber nicht getrübt, nach Abstumpfung der überschüssigen Säure entstand aber ein geringer gelblicher Niederschlag. Wurde die saure Auflösung einer Probe der Koncretion mit Ammoniak übersättigt, so entstand eine schwache Trübung. Wurde ein Theil der Konkretion für sich erhitzt, so schwärzte sich dieselbe und brannte sich nachher weifs.

a) 2 Grammen der gepulverten Koncretion wurden in einer bestimmten Menge mit ihrem gleichen Gewichte Wasser verdünnter Salpetersäure aufgelöst. Es entwickelten sich dadurch 0,775 Gramm. kohlensaures Gas.

b) Die salpetersaure Auflösung aus a hinterliefs nach Filtriren 0,078 Grm. einer organischen Substanz. Diese war

Digitized by Google

in Wasser unlöslich, wurde beim Erhitzen schwarz, blähete sich auf und stiefs einen brenzlich ammoniakalischen Geruch aus. Von kaustischer Kaliflüssigkeit wurde sie in der Hitze aufgenommen; Aetzammoniak wirkte weniger darauf.

c) Die salpetersaure Auflösung b gab nach Uebersättigung mit Ammoniak eine weifse flockige Substanz, die nach Sammeln und Ausglühen in einem Platinlöffelchen 0,114 Grm. betrug und sich als phosphorsaurer Kalk verhielt, mit einer Spur Eisenoxyd.

d) Die ammoniakal. Flüssigkeit aus c wurde mit oxalsaurem Ammoniak gefällt. Der entstandene Niederschlag wog getrocknet 2,725 Grm. 1 Grm. davon mit Schwefelsäure gebrannt gab 0,860 Grm. schwefelsauren Kalk, auf das Ganze folglich 2,343 Grm. schwefelsauren Kalk, die 1,729 Grm. kohlensaurem Kalk entsprechen.

e) Die vom Kalksalze aus d abfiltrirte Flüssigkeit gab mit phosphorsaurem Ammoniak einen geringen Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Bittererde, der 0,063 Grm. wog, und 0,018 Grm. kohlensaurer Bittererde anzeigt.

f) 2 Grammen der Koncretion in einem Sandbade mäfsig erhitzt verloren 0,05 Grm.

Hiernach enthält diese Koncretion in 100 Theilen:

kohlensauren Kalk	86,45
kohlensaure Bittererde	0,90
phosphorsauren Kalk mit einer Spur Eisenoxyd	5,70
in Wasser unlösliche schleimige Materie . . .	3,90
Feuchtigkeit	2,50
	99,45

Man sieht, dafs die Zusammensetzung dieser Koncretion sehr grofse Uebereinstimmung mit den von Lassaigne, Vauquelin, Laugier und O. Henry untersuchten Speichelsteinen des Pferdes besitzt.

Digitized by Google

Bericht der Hrn. Robiquet, Chevreul und Dumas über 2 Abhandlungen der Hrn. Joh. Penot und Apoth. Morin, betreffend die Analyse des Kuhmistes.

Die analysirte Substanz ist in der Fabrikation der gefärbten Zeuge von grofsem Nutzen. Sie wird seit undenklichen Zeiten hierzu angewendet; allein bis jetzt ward man bei ihrer Anwendung durch keine theoretische Idee geleitet. Einige nehmen an, diese Materie, welche eine Art Mucus enthält, diene vorzüglich zu einer Animalisation der zu färbenden Faser und theile ihr eine gröfsere Verwandtschaft zu den Farbstoffen mit. Andere behaupten, ihre Wirkung beschränke sich auf die Hinwegnahme eines dem Gewebe gegebenen Ueberschusses an Beitzmittel.

Nach den Berichterstattern bliebe, wenn auch eine dieser Meinungnn sich bestätigte, immer noch zu erklären übrig, auf welche Weise diese Wirkung des Kuhmistbades stattfinde und in der Absicht, diese interessante Frage zu lösen, haben die Herren Penot und Morin ihre Untersuchungen unternommen. Beide fühlten, dafs die Lösung der Frage nur auf einer vollständigen Kenntnifs der Zusammensetzung des Kuhmistes beruhe.

Nach Hrn. Penot ist der frische Kuhmist bald neutral bald alkalisch, und enthält ungefahr 70 pr. C. Wasser. Er behandelt ihn mit siedendem Wasser, filtrirt und dampft das Filtrat ein. Der bräunliche Rückstand, welchen er mit dem Namen *Bitter* bezeichnet, verbreitet beim Verbrennen den Geruch nach verbranntem Horn und die Asche desselben enthält Chlornatrium, schwefelsaures Kali, schwefelsaur. Kalk

und Spuren von Eisen. Die wässerige Lösung des Bitters schlägt Metallauflösungen nieder.

Der mit Wasser ausgezogene Kuhmist wird mit Alkohol gekocht, welcher sich stark bräunlich grün färbt und nach dem Abdampfen eine schwärzliche Masse absetzt, welche sich zum Theil in Aether mit grüner Farbe auflöst. Der Rückstand besitzt einen aromatischen Geruch, einen süfsholzartigen Zuckergeschmack, ist in Wasser löslich und fällt Metallauflösungen. Auf die Behandlung mit Alkohol folgt die mit Aether, welcher noch etwas grüne Materie auszieht, die Hr. Penot für Chlorophyll erkannte. Was zurückbleibt wird mit einer Auflösung von Aetznatron behandelt. Es wird dadurch etwas Weniges einer Materie ausgezogen, welche beim Neutralisiren mit einer Säure sich in Flocken abscheidet und von Herrn Penot für Eiweifs gehalten wird. Der von dem Autor für Holzfaser angesehene Rückstand hinterläfst beim Verbrennen eine mehrere Salze und etwas Kieselerde enthaltende Asche. 500 Grm. frischer Kuhmist enthalten nach Hrn. Penot:

Wasser	347,90	schwefelsaures Kali	0,25
Faserstoff	130,95	schwefelsauren Kalk	1,25
grüne fette Materie	1,40	kohlensauren Kalk	1,20
geronnenes Eiweifs	3,15	phosphorsauren Kalk	2,30
Bitter	3,70	kohlensaures Eisen	0,45
Chlornatrium	0,40	Kieselerde	0,70
Verlust	0,70		

Hr. Morin, dessen Arbeit um 3 Jahre früher erschien als die des Hrn. Penot, wäscht den frischen Kuhmist zuerst mit kaltem Wasser aus, bis dieses nichts mehr aufnimmt. Das vereinigte Waschwasser wird bei gelinder Wärme verdampft, das zurückgebliebene Extrakt auf einander folgend mit Aether und mit Alkohol behandelt, wodurch eine dem Pikromel analoge Substanz erhalten wird. Der Rückstand

Digitized by Google

wieder in Wasser aufgelöst, schlägt Metall-Lösungen reichlich nieder, wie auch Galläpfeltinktur und Alaun etc. Diesem Körper schreibt Hr. Morin die vorzüglichsten Eigenschaften des Kuhmistes zu und hält denselben für eigenthümlicher Natur. Er nennt ihn *Bubulin*. Der mit kaltem Wasser erschöpfte Rückstand des Kuhmistes wird wiederholt mit Alkohol ausgekocht. Das beim Abdampfen der Tinktur erhaltene Extrakt tritt an Aether eine fette Materie ab, welche nach Hrn. Morin Margarinsäure, Oelsäure, ein grünes Harz und eine der Buttersäure analoge Säure enthält; gleichzeitig scheidet der Aether eine braune pulverförmige geschmacklose Materie ab, welche nach Galle riecht und harziger Natur zu seyn scheint. Der holzige Rückstand gibt nach dem Einäschern mehrere Kalksalze, etwas Chlorkalium und einige Spuren Kieselerde, Alaunerde und Eisenoxyd. Der Kuhmist hätte nach Hrn. Morin folgende Zusammensetzung:

Wasser	350
Faserstoff	120,4
grüne fette Materie	7,6
zuckrige Materie	3
geronnenes Eiweifs	2
Bubulin	8
braune harzige Substanz	9
	500,0

Digitized by Google

Zweite Abtheilung.

Naturgeschichte und Pharmakognosie.

Ueber das natürliche kohlensaure Mangan oder den Manganspath

von

Stromeyer.

(Auszug aus dem von Herrn Hofrath Stromeyer gütigst eingesandten 109 St. der Gött. gel. Anz. 1833. D. Red.)

Der Manganspath von Freiberg in Sachsen und von Kapnik und Nagyag in Siebenbürgen ist von Stromeyer analysirt worden.

Bei diesen Untersuchungen ist die Trennung des Manganoxydes von dem Kalk und der Talkerde durch Chlor bewerkstelligt worden, nach dem Verfahren, welches Stromeyer bei seiner Analyse des Magnesitspaths früher angegeben hat.*) Das Eisen ist durch neutrales kohlensaures Kali geschieden worden, und die Kohlensäure nebst der höchst unbedeutenden Menge des in diesem Fossile vorkommenden Dekrepitationswassers durch Glühen desselben unter Wasserstoffgas bestimmt. Es enthalten hiernach der Manganspath von

*) S. darüber auch Archiv B. XXIII. S. 7. D. Red.

Digitized by Google

	Freiberg	Kapnik	Nagyag
kohlensaures Manganoxydul	73,703	89,914	86,641
kohlensaures Eisenoxydul	5,755	—	—
kohlensauren Kalk . . .	13,080	6,051	10,531
kohlensauren Talk . . .	7,256	3,304	2,431
Dekrepitationswasser . .	0,046	0,435	0,310
	99,840	99,700	99,963

Die beiden krystallisirten Abänderungen des Manganspaths von Kapnik und Nagyag in Siebenbürgen unterscheiden sich demnach sehr wesentlich in ihrer Mischung von dem blättrigen Manganspathe von Freiberg dadurch, dafs sie auch nicht eine Spur von kohlensaurem Eisenoxydul enthalten, wie dieses schon von Berthier von dem von Nagyag bemerkt worden ist. Da beide zugleich mit eisenhaltigen Fossilien brechen und alle andere bekannten Manganminern stets etwas Eisen enthalten, so ist diese Eigenthümlichkeit um so auffallender. Uebrigens ist das kohlensaure Manganoxyd, wie in dem Freiberger, mit etwas kohlensaurem Kalk und kohlensaurer Talkerde verbunden, und die Behauptung Berthiers, dafs in der Nagyager Miner ebenfalls keine Talkerde vorkomme, wird durch diese Analyse widerlegt. Kieselerde ist aber in keinem der untersuchten Manganspathe gefunden worden und nur in dem Freiberger und Nagyager kommt etwas Quarz eingewachsen vor, wie dieses auch von Berthier gefunden worden ist. Der Kapniker war auch hiervon frei. Es ist demnach auch zu vermuthen, dafs der von Lampadius und du Menil angegebene Kieselerdegehalt entweder von blofs beigemengtem Quarz, oder vielleicht auch von etwas eingewachsenem Rothstein herrührt.

Molybdänsaures Bleioxyd.

(Auszug aus Jamesons The Edinb. new philos. Journal Octob. 1831 to April 1832. 142)

In der Nähe von Pamplona findet sich, nach Boussingault, ein neues in kleinen Koncretionen vorkommendes Bleierz von 6,0 spec. Gew., welches aus Molybdänsäure und Bleioxyd besteht, worin aber die Molybdänsäure mit dreimal so viel Bleioxyd verbunden ist als im neutralen Bleimolybdate. Es ist mithin ein Molybdas triplumbicus und hat folgende Zusammensetzung:

molybdänsaures Bleioxyd ($Pb^3 \ddot{M}o$) . .	56,7
kohlensaures	—
salzsaures	—
phosphorsaures	—
chromsaures	—
unverbundenes	—

Bergart.

Vergleichende Versuche über die Briançoner Manna und die von Fraxinus excelsior

von

Bonastre.

(Auszug a. d. Journal de Pharmacie, XIX. 443.)

Die Briançoner Manna, welche in der Gegend von Briançon als Ausschwitzung von Larix europaea gesammelt wird, ist zwar nicht eigentlich in medicinischem Gebrauche und fast vergessen, besonders weil ihr Vorkommen zu gering ist, um die Einsammlungskosten zu decken; indessen ist sie doch

Digitized by Google

als Gegenstand der pharmaceutischen Naturgeschichte von Interesse.

Die Briançoner Manna, welche ich seit 1822 besitze, besteht in kleinen ungleichen abgerundeten Stücken; im frischen Zustande sind sie trocken, fast geruchlos; älter sind sie weich, riechen wie gewöhnliche Manna, schmecken süfs, zuckrig, selbst etwas eckelhaft, und besitzen eine weifsliche oder gelbliche Farbe. Die Manna der Melazeen von Briançon ist der der Eschenmanna Calabriens so ähnlich, dafs man sich nicht wundern darf, dafs diese beiden Substanzen mit dem generischen Namen *Manna* bezeichnet wurden.

Wenn man Manna calabrina in lacrymis und in sortis und Briançoner Manna mit ihrem sechsfachen Gewichte Wasser übergiefst, so löst sich die erste nach einigen Stunden vollständig auf, die zweite hinterläfst einen geringen erdigen Rückstand, aber die Briançoner Manna verhält sich anders. Es löst sich aus dieser zwar auch die zuckrige Materie in Wasser auf, aber auf der Auflösung findet man eine zusammengehäufte, schwammige und fadige schmutzig graue Masse, die sich nicht auflöst, und wenn man sie mit Wasser schüttelt, so sieht man kleine organisirte Körperchen, Insektenresten gleichend, sich ablösen.

Kalter Alkohol wirkt wenig auf die Briançoner Manna; heifser Alkohol aber mehr. Er bewirkt, dafs eine Menge kleiner Parcellen sich abscheiden, welche sich beim Erkalten ablagern und die in diesem Medium unlösliche zähe zuckrige Materie sind; sie lösen sich in Wasser völlig auf. Der in heifsem Alkohol unlösliche Theil der Briançoner Manna bildet eine Art Netz oder kleiner Zellen, aus welchen der Alkohol die kleinen Parcellen der zuckrigen Materie aussonderte. Diese cellulöse Substanz blähet sich in der Hitze auf, riecht anfangs nach gebranntem Zucker, verkohlt sich und

Digitized by Google

stöfst viele Dämpfe aus, die aber keinen merklichen Geruch nach thierischen Substanzen wahrnehmen lassen.

Diese Versuche möchten beweisen, dafs die Briançoner Manna wohl nicht auf dieselbe Art hervorgebracht wird wie die Calabreser. Wenn letztere durch Einschnitte in verschiedenen Eschenarten ausfliefst, so scheint die Briançoner Manna durch den Stich kleiner Insekten, wie Coccus manni-fer, hervorgebracht zu werden, welches eine folgende mikroskopische Untersuchung vielleicht näher bestimmen kann.

Ueber Cubawachs

von

Rudolph Brandes.

In Bremen sind vor einiger Zeit Zufuhren von Wachs aus Cuba angekommen. Durch die Güte des Hrn. E. Walte in Bremen habe ich eine Probe von diesem Wachse erhalten. Es besitzt eine schmutzig gelblich braune ins Leberfarbene übergehende Farbe; in dünnen Stücken und Splittern ist es heller, mehr honiggelb. Es ist etwas weicher als unser gelbes Bienenwachs, von dem es sich sogleich durch seine dunkele Farbe auffallend unterscheidet.

Gegen *Aether* verhält sich das Cubawachs wesentlich wie gewöhnliches Wachs. Der Aether färbt sich gelb; das Wachs zerfällt zu einem körnigen Pulver, welches durch Erhitzen bis zum Sieden des Aethers sich völlig auflöst, bis auf etwaige mit dem Wachse zufällig vermengte Unreinigkeiten.

Absoluter Alkohol färbt sich mit dem Cubawachse in der Kälte bald röthlich gelb. Bis zum Sieden erhitzt, löst sich der gröfste Theil des Wachses auf; man erhält eine hellrothe

Digitized by Google

Flüssigkeit. Nach Erkalten scheidet sich das aufgelöste Cerin als eine dicke gelatinöse Masse ab. Alkohol von 75% verhält sich ähnlich, nur löst er weniger auf.

Terpentinöl löst schon in der Kälte einen grofsen Theil des Wachses auf; durch Erhitzen bis zum Sieden findet eine völlige Auflösung Statt. Nach dem Erkalten scheidet sich ein Theil des Aufgelösten wieder ab; die Auflösung ist roth und von Syrupskonsistenz.

Wird das Wachs mit Wasser gekocht, so tritt es an dasselbe nichts ab.

Um die Bestandtheile dieses Wachses näher zu ermitteln, wurden folgende Versuche unternommen:

a) 500 Gran Cubawachs wurden mit der 4fachen Menge Alkohol vo 75%, ohne Einwirkung von Wärme, unter öfterm Umschütteln in Berührung gelassen. Der Weingeist nahm eine schöne rothe Farbe an. Die gesättigte Tinktur wurde abgegossen und der Rückstand so oft auf gleiche Weise mit Alkohol behandelt, bis dieser nicht mehr sich färbte.

Der alkoholische Auszug wurde einer Destillation unterworfen; der abdestillirte Weingeist zeigte keinen Geruch nach einem ätherischen Oele; der Rückstand in der Retorte wurde in einer Porcellanschale im Wasserbade zur Trockne gebracht, und wog nun 45,6 Gran.

Dieser Rückstand besafs das Ansehen eines Balsamharzes, war glänzend, dunkelbraun, von dem eigenthümlich angenehmen Geruche des Bienenwachses. Beim Erhitzen im Platinlöffel wurde dieses Balsamharz flüssig, färbte sich dunkelbraun, stiefs entzündliche dicke Dämpfe aus, die mit einer stark rufsenden Flamme brannten und es blieb eine voluminöse Kohle zurück, welche eine Spur Asche hinterliefs, die alkalisch reagirte und ferner die Gegenwart von Kali und Kalk und von Schwefel- und Salzsäure zu erkennen gab.

Digitized by Google

b) Der Wachsrückstand aus a besafs eine schwach gelbliche Farbe, er wurde mit absolutem Alkohol bis zum Sieden erhitzt, jedesmal mit der fünffachen Gewichtsmenge, und diese Operation so oft wiederholt, bis sich von dem ungelösten Rückstande nichts Merkliches mehr aufzulösen schien. Der ungelöste Rückstand erschien fast citronengelb, war härter und leichtbrüchiger geworden und verhielt sich wie *Myricin,* welches in einem Porcellanschälchen geschmolzen wurde und 52 Gran wog.

c) Die ersten der geistigen Auszüge aus b nahmen beim Erkalten eine gallertige Beschaffenheit an, durch das sich ausscheidende Cerin; aus den letzten schied sich wenig mehr aus. Sämmtliche Auszüge wurden filtrirt und das erhaltene Cerin getrocknet. Von dem Filtrate wurde der Weingeist abdestillirt und der Rückstand hinterliefs nach Verdunsten eine aus Cerin und Harz bestehende Masse, aus der letztes durch Behandeln mit kaltem Alkohol entfernt wurde; es wog ½ Gran und verhielt sich wie das oben bemerkte Balsamharz.

Das getrocknete Cerin hatte eine schöne weifse Farbe, nach dem Schmelzen aber war es schwach gelblich.

d) 100 Gran des Cubawachses wurden zur Bestimmung der darin enthaltenen Feuchtigkeit einige Zeit im Schmelzen erhalten, wodurch sie 3,5 Gran an Gewicht abgenommen hatten.

In 100 Theilen des Cubawachses sind sonach enthalten:

Cerin	76,85
Myricin	10,43
Balsamharz	9,22
Wasser	3,50
	100

Das Cubawachs unterscheidet sich also wesentlich von unserm Bienenwachs darin, dafs es etwas mehr Myricin und

Digitized by Google

fast 16 Procent weniger Cerin enthält (vergl. die Analyse des Bienenwachses von Bucholz u. Brandes im IV. Bande von Buchners Repertor. I. 166); dagegen enthält das Cubawachs weit mehr einer balsamisch harzigen Materie, ohngefähr 10 Procent, wovon in unserm Bienenwachs nur 2 Procent enthalten sind. Diesem gröfseren Gehalte der braunen balsamisch harzigen Materie verdankt das Cubawachs seine dunklere bräunliche Farbe. Diese Materie ist es auch, welche den Versuchen, dieses Wachs zu bleichen, grofse Schwierigkeiten entgegensetzt.

Durch eine grofse Quantität Chlorwasser wird das Cubawachs nach und nach blafsroth. Ein günstigerer Erfolg liefs sich auf diese Weise nicht erhalten.

Aehnlich verhielt es sich, wenn dieses Wachs mit Mangansuperoxyd und verdünnter Schwefelsäure erhitzt wurde.

Durch Behandeln des Cubawachses mit Mangansuperoxyd und Salzsäure wurde ein besserer Erfolg erhalten rücksichtlich der Farbe. Es erschien darnach nämlich hellgelb, wie gewöhnliches schönes ungebleichtes Bienenwachs; es war aber durch diese Behandlung ziemlich spröde geworden.

Durch Chlornatronflüssigkeit wurde es in der Kälte wenig verändert. Nach Erhitzen damit nahm es aber eine schöne weifse Farbe an. Es wurde darauf mit Wasser ausgekocht und geschmolzen, wonach es wieder eine gelbliche Farbe annahm, welche auch nach mehrmaligem Behandeln mit der Chlornatronflüssigkeit wieder zum Vorschein kam, wenn das Wachs geschmolzen wurde.

Digitized by Google

Dritte Abtheilung.

Therapie, Arzneiformeln und Toxikologie.

Jodschwefel gegen Grind.

Bei Hautkrankheiten und besonders gegen Grind braucht Biett den Jodschwefel in folgender Form zum Einreiben:

Jodschwefel	½ Drachme
Fett	1 Unze.

M.

Ueber den therapeut. Werth des Salicins.

Das Salicin wird in verschiedenen Formen, Pulver, Boli; Pillen, Mixturen u. s. w. verschrieben. Die gewöhnliche Dosis ist 18, 20 — 30 Gran; sie kann auch auf 50 — 60 steigen. Die ausgezeichnetsten Aerzte haben sich über den günstigen Erfolg vom Gebrauche des Salicins in Fällen, wo China oder Chinin angezeigt war, besonders bei Fiebern, ausgesprochen. Man will die Beobachtung gemacht haben, dafs durch Zusatz von blausaurem Kali (Cianuro di potassio) die Wirksamkeit des Salicins bedeutend erhöhet wird. Ein viertel Gran des Cyanürs mit 12 Gr. Salicin vermischt, bringen eine gröfsere Wirkung hervor, als eine weit gröfsere Quantität Salicin, das aber allein gebraucht wird. (Auszug a. Gazetta eclettica di Terapeutica etc. I 12 Verona).

Digitized by Google

Formel zum Gebrauche des Ricinusöls.

Es ist bekannt, mit welchem Widerwillen das Ricinusöl von den Kranken eingenommen wird. Im Bullet. général de Thérapeutique, Mai 1833, findet sich folgende Formel, um diesen Uebelstand beseitigen zu helfen.

Ricinusöl	1 Unze
Eigelb	Nr. 1

Orangen-, Münzen- oder Aniswasser, 2 Drachm. werden in einem Mörser ¼ Stunde lang vermischt und nach und nach zugesetzt:

Gemeines Wasser . .	4 Unzen
Citronensaft	1 Drachme.

S. Auf einmal zu nehmen.

Pradiers Mittel gegen die Gicht.

Meccabalsam	6 Drachmen
rothe China	1 Unze
Safran	½ —
Salbei	
Sarsaparille aa	1 —
Alkohol	8 Pfund.

Der Balsam wird in dem dritten Theile des Alkohols aufgelöst; mit dem übrigen Theile werden die Vegetabilien drei Tage lang digerirt, die Flüssigkeiten hierauf filtrirt und vermischt. Man mischt nun einen Theil dieser Flüssigkeit mit 2 Theilen Kalkwasser und macht mittelst Reismehl oder Leinsamenmehl damit ein Cataplasma.

Mit diesem Cataplasma wird der ganze leidende Theil bedeckt, und mit Flanell umwickelt. Der Umschlag wird erst nach 24 Stunden abgenommen. Es entsteht eine augen-

Digitized by Google

blickliche Erleichterung; zuweilen aber können die Wirkungen schmerzhaft seyn.

Nutzen des Schwefelalkohols.

Dr. Mansfeld in Braunschweig bestätigt den Nutzen des Schwefelalkohols in gichtischen und rheumatischen Leiden, als Einreibung angewendet. Man läfst dazu 1 Theil Schwefelalkohol mit 8 Th. Mandelöl vermischen. Bei hartnäckigen und andauernden Leiden wird er auch innerlich mit Vorsicht gegeben, erst drei, nachher fünf Tropfen, zweimal des Tages. Nach drei bis vier Tagen hört man auf, um die Wirkung abzuwarten, und setzt dann den Gebrauch, wenn es nöthig ist, fort. Bei Gichtknoten nimmt man zur Einreibung 1 Theil Schwefelalkohol auf 2 Theile Mandelöl und selbst auch gleiche Theile von beiden. (Zeitschrift für Naturw. und Heilk. V 454.)

Emplastrum narcoticum.

Dr. Graves rühmt in der Gazette médicale folgendes Pflaster bei rheumatischen und nervösen Brust-, Rücken- und Hüftenschmerzen.

Opii pulverati	2 Skrupel
Camphorae	2 Drachmen
Picis burgund.	
Empl. lithargyr.	q. s. *)

*) Eine höchst unbestimmte Formel. D. R.

Kalkwasser und Milch bei chronischen Diarrhoeen.

Den Gebrauch von Kalkwasser mit Milch vermischt fand Dr. Renauld jun. bei consecutiven Diarrhoeen bei einer dysenterischen Epidemie sehr heilsam. Er verordnet das Kalkwasser zur Hälfte mit Milch vermischt; jede Stunde wird ein halbes Bierglas voll genommen. Meistens stellen sich nach zwei Tagen die guten Wirkungen ein, und die Ausleerungen verringern sich und die Koliken lassen nach.

Ueber die Nothwendigkeit, das Stärkmehl bei Anwendung von Klystieren zu kochen.

Im Bulletin général de Thérapeutique, 15. Août 1833, hat Tanchou eine besondere Beobachtung über diesen Gegenstand mitgetheilt. Bei einer Dame war Stärkmehl als Excipiens anderer Substanzen, ohne dasselbe zu kochen, in Klystieren gebraucht worden. Es hatten sich darnach Eingeweid-Concretionen gebildet. Caventou untersuchte dieselben und fand, dafs sie beim Verbrennen einen brodartigen Geruch ausstiefsen und mit Jodtinktur schön blau wurden, so dafs man an der Gegenwart von Stärkmehl nicht zweifeln konnte.

Es ergibt sich daraus die Nothwendigkeit, das Stärkmehl zu kochen, wenn man es in grofsen Dosen bei Klystieren gebrauchen will. Die Vernachlässigung dieser Vorsicht könnte die Bildung bemerkter Intestinal-Concretionen herbeiführen, die zu mehr oder weniger schweren Zufällen Veranlassung geben können.

Digitized by Google

Arsenikalische Zubereitung bei fressenden Geschwüren.

Da der Gebrauch des Arseniks bei fressenden, krebsartigen, scrophulösen u. s. w. Geschwüren mit grofsen Unannehmlichkeiten verbunden ist und oft entstellende Narben hinterläfst, so glaubt Dupuytren dieses durch Zusatz von Calomel zu verbessern, und gibt zu einem Arsenikalpulver und zu einer Arsenikalpaste folgende Vorschrift:

Arsenige Säure	4 Th.
Calomel	96 »

M.

Das Verhältnifs der arsenigen Säure kann nach Bedarf erhöhet werden. Man breitet das Pulver mit etwas Charpie auf die Geschwüre aus. Die Paste bereitet man mittelst einer Auflösung von arseniger Säure in Wasser und Zusatz von Gummi bis zur geeigneten Konsistenz. Das Verhältnifs der arsenigen Säure mufs darin gröfser seyn. Man breitet sie auf der Oberfläche des Geschwüres mit grofser Vorsicht aus. Sie kann auch Symptome von Vergiftung hervorbringen. (Bulletin de Thérapeutique Juillet 1833.)

Schwefelsaures Chinin mit Taback bei intermittirendem Kopfschmerz.

In mehren Fällen von intermittirender Cephalalgie hat Dr. Huc das schwefelsaure Chinin innerlich, auch in erhöheten Dosen ohne Erfolg gebraucht. Er entschlofs sich nun, dasselbe mit Taback zu vermischen und durch die Nase einschlürfen zu lassen. Die Resultate waren günstig. Man läfst 15 Gran schwefelsaures Chinin und 1 Unze Taback vermischen

Digitized by Google

und in 5 bis 6 Tagen aufschnupfen, welches gewöhnlich hinreicht, die Gesundheit wieder herzustellen. (Rev. med. Mai 1833)

Vergiftungsfall durch Mohnsamen

vom

Oberamtsarzt Lechler in Leonberg.

Gewöhnlich wird angenommen, der Mohnsamen sey ganz unschädlich und sein Genufs bewirke durchaus keine narkotische Zufälle; dennoch wird derselbe seit undenklichen Zeiten als schlafbeförderndes Mittel von den Persern benutzt.

Herr Doctor Lechler hatte nun einen unzweifelhaften Fall, wo bei einem 9jährigen Knaben nach übermäfsigem Genusse von Mohnsamen alle Zeichen von narkotischer Vergiftung und, da die Eltern zu spät ärztliche Hilfe verlangten, selbst der Tod in Folge derselben erfolgte. (Medicinisches Correspondenzblatt des wirtemberger ärztlichen Vereins, Jahrgang I Nr. 36. — In einem spätern Berichte des Herrn Doctor Hoering, Unteramtsarzt in Neuenstadt, ebendas. Jahrg. II S. 1, zeigte auch dieser einen Vergiftungsfall durch eine Abkochung von Mohnsamen bei einem 6 Monate alten Kinde an, welches jedoch bei zeitiger Hilfe gerettet wurde.) *)

*) In neuester Zeit gelang es auch, Morphium aus Mohnsamen abzuscheiden. D. R.

Digitized by Google

ANNALEN
DER PHARMACIE.

X. Bandes drittes Heft.

Erste Abtheilung.

Chemie und pharmaceutische Chemie insbesondere.

Notiz über einen neuen Cyanäther

von

J. Pelouze.

(Aus einem Briefe an J. L., 3o. April 1834.)

Die Versuche von Zeise haben mir die Idee der Darstellung eines Cyanwasserstoffäthers eingeflöfst. Ich habe in der That diese Verbindung durch Destillation von weinphosphorsaurem Baryt und später von weinschwefelsaurem mit Cyankalium entdeckt.

Bei einer ziemlich hohen Temperatur destillirt eine Flüssigkeit über, welche einen sehr starken Geruch nach Meerrettig oder Phosphor besitzt; sie ist sehr leicht, unauflöslich in Wasser, in allen Verhältnissen in Weingeist löslich; dieser Aether wird durch kaustisches Kali, obwohl schwierig in Cyankalium und Alkohol zersetzt. Ich bin jetzt mit seiner Analyse beschäftigt; es ist ein eben so tödtliches Gift wie die Blausäure selbst.

Den Hydro-Cyanäther kann man aus 4 Vol. ölbildendem Gas und 4 Vol. Blausäuredampf, verdichtet auf die Hälfte, zusammengesetzt betrachten. D. R.

Notiz über die Wirkungsweise der Salpetersäure auf das Eisen

von

J. F. W. Herschel.

(Aus einem Briefe an die Herausgeber der Annales de Chimie)

Eine Bemerkung von Hrn. Braconnot über die Wirkungsweise der Salpetersäure auf Eisen, die ich in den Annales de Chimie T. LII p. 288 fand, erinnerte mich an einige vor mehreren Jahren über denselben Gegenstand angestellte Versuche, welche hinreichend bemerkenswerthe Eigenthümlichkeiten darboten, um eine gründlichere Untersuchung zu verdienen. Da ich gegenwärtig nicht im Stande bin, diese Versuche wieder aufzunehmen, so halte ich doch deren Mittheilung nicht für uninteressant; vielleicht findet sich einer Ihrer Leser, oder Hr. Braconnot selbst dadurch veranlafst, die diese Wirkung begleitenden sehr merkwürdigen Erscheinungen im Einzelnen zu studiren und sie unter die gewöhnlichen Gesetze der chemischen Wirkung zu bringen.

Herr Braconnot sagt: »Eisenfeile oder Eisenstreifen erhalten sich in koncentrirter Salpetersäure ohne die geringste Veränderung und behalten vollkommen ihren Metallglanz, so dafs sie auf diese Weise gegen das Rosten geschützt sind. Selbst wenn man die Säure über den Streifen kochen läfst und sie hernach mit Ammoniak übersättigt, scheiden sich kaum einige unbedeutende Flocken Eisenoxyd ab.« Ich will nun mittheilen, was ich im August 1825 beobachtete.

Wenn man in Salpetersäure von 1,399 specif. Gewicht ein Stück weichen gut gereinigten Eisendrath taucht, so bräunt sich das Eisen sogleich unter mehr oder minder starkem Aufbrausen und Entwickelung rother Dämpfe; allein

Digitized by Google

dieses Aufbrausen dauert nur einige Augenblicke und sobald es aufgehört hat, nimmt das Eisen plötzlich seinen Metallglanz wieder an und erhält sich alsdann, so lange man will, unangegriffen unter der Säure.

Das so behandelte Eisen (welches ich der Kürze wegen in der Folge *präparirtes Eisen* nennen will) kann aus der Säure herausgenommen, an die Luft gelegt, in reines Wasser und in Ammoniak getaucht werden, ohne dadurch die Eigenschaft, von der Salpetersäure angegriffen zu werden, wieder zu erhalten. Im präparirten Zustande kann man es, in der Luft wie in der Säure, mit Gold, Silber, Platin, Quecksilber, Glas und mehreren andern Körpern (gelinde) berühren, ohne diesen Zustand zu zerstören. Reibt man aber die Oberfläche stark, so dafs eine innige Berührung stattfindet, z. B. wenn man es mit der scharfen Kante eines Glasscherben auf einem Stücke Glas schabt, so wird der präparirte Zustand aufgehoben und durch neues Eintauchen in die Säure erhält man ein neues Aufbrausen und darauf das Wiedererscheinen des Metallglanzes: mit einem Worte, die vollkommene Wiederherstellung des präparirten Zustandes.

Durch Berührung des präparirten Eisens mit Kupfer, Zink, Zinn, Wismuth, Antimon, Blei, oder nicht präparirtem Eisen in der Luft, im Wasser oder in Säure wird die Präparation aufgehoben und die Wirkung der Salpetersäure fängt wieder von neuem an.

Berührt man einen etwas langen in der Luft auf einem Glasstreifen aufgehängten, präparirten und mit Säure genetzten Eisendrath an einem seiner Enden mit einem Stücke Kupfer, so wird die Oberfläche gebräunt, allein nicht gleichzeitig auf der ganzen Oberfläche, sondern die Wirkung bewegt sich von dem berührten Ende nach dem andern Ende fort. Erreicht die Grenze der braunen Farbe einen an einer Biegung des Drathes hängenden Tropfen Säure, so erfolgt

Digitized by Google

Aufbrausen und gänzliche Zersetung des Tropfens. Ist aber der Drath bei der Berührung in die Säure getaucht, so fängt die Wirkung augenblicklich auf seiner ganzen Länge an.

Eine geringe Menge Säure verliert durch mehrmalige Anwendung zu dem Versuche die Eigenschaft, das Eisen zu präpariren. Es scheint dies theils von der entstandenen Wärme, theils von der Gegenwart des Stickoxyds herzurühren, denn Salpetersäure, durch welche ich so lange Stickoxydgas leitete, bis sie grün geworden, fand ich zur Präparation des Eisens untauglich. Ein Stück hineingelegten Eisens erregte so lange ein lebhaftes Aufbrausen, bis dasselbe gänzlich zerstört war.

Ein Stück präparirten Eisens in eine Auflösung von salpetersaurem Kupfer getaucht, schlug nichts daraus nieder; wenn man es aber in der Auflösung mit einem Stück Kupfer berührte, bedeckte sich dasselbe sogleich mit einer dicken Lage metallischen Kupfers.

Zwischen der zur Präparation des Eisens tauglichen und untauglichen Salpetersäure gibt es Mittelzustände, wo sie dasselbe schwieriger präparirt und ein länger anhaltendes Aufbrausen hervorbringt. Man bemerkt hierbei manchmal eine merkwürdige Erscheinung: die Wirkung hört für einen Augenblick auf, fängt wieder an und dies wiederholt sich öfters in konvulsivischen Stöfsen, welche manchmal ziemlich langsam in Intervallen von $\frac{1}{2}$ — $\frac{2}{5}$ Sekunden, manchmal aber äufserst schnell, so dafs man sie nicht mehr zählen kann, auf einander folgen. Sind sie langsam, so bemerkt man deutlich, wie das Aufhören der Wirkung von einem Ende des Draths zum andern hinschreitet, ohne dafs man sagen könnte, warum sie an dem einen Ende früher aufhört, als an dem andern.

Es geschieht oft dafs das Eisen, ohne lebhaft angegriffen zu werden, dennoch seine braune Oberfläche behält und

Digitized by Google

Glasblasen entwickelt. Diese langsame Wirkung kann man auf eine sonderbare Weise plotzlich aufheben, wenn man das Eisen einen Augenblick in die Luft hält und es dann mit einem kleinen Stofse in die Säure zurückfallen läfst. Eine halbe Sekunde darauf sieht man es mit seltenen Ausnahmen seinen vollen Metallglanz wieder annehmen.

Dasselbe erreicht man sicherer, wenn man das Eisen in der Säure mit einem dünnen Streifen Platin berührt. Das Platin verhält sich in seiner Wirkung auf das Eisen umgekehrt wie der Zink etc. Stellt man den Versuch in einer Platinschale oder auf einem Platinblech an, so gelingt die Präparation immer und selbst mit einer Säure, die man mit gleichen Theilen Wasser vermischte. Bei Gegenwart einer gröfseren Menge Wasser kann die Präparation nicht mehr zu Stande gebracht werden; sie tritt aber wieder ein, wenn man etwas koncentrirte Säure zusetzt.

Einmal präparirtes Eisen widersteht vollkommen der Einwirkung gleich starker Salpetersäure, selbst auch einer schwächeren, woraus hervorgeht, dafs diese Erscheinungen nicht dem Mangel der zur Auflösung des gebildeten salpetersauren Eisenoxyds nöthigen Wassers zuzuschreiben sind, sondern vielmehr einem gewissen permanenten elektrischen Zustande der Oberfläche des Metalls. Diese Ansicht der Sache wird durch die nachfolgenden Versuche bestätigt.

Ein Stück Eisendrath ward erwärmt und mittelst Umlegung eines kleinen Wachsringes in 2 Hälften getheilt und dann in Salpetersäure getaucht. Die Wirkung hörte gleichzeitig auf beiden Hälften auf, und ward auch durch Berührung des einen Endes mit Kupfer auf beiden Theilen gleichzeitig wieder hervorgerufen. Nachdem man den präparirten Zustand wieder hergestellt, zog man das Eisen mittelst eines an dem Wachse befestigten Glasstabes aus der Säure und berührte dann das eine Ende *in der Luft*. Die Wirkung

Digitized by Google

fing wie gewöhnlich an dem berührten Ende an, verbreitete sich über die eine Hälfte des Draths, wurde aber durch das Wachs aufgehalten, so dafs man eine braune und eine glänzende Hälfte hatte.

Ein Stück zu einem Bogen geformten Draths ward wie oben durch Wachs getheilt, präparirt und dann $^2/_3$ der Länge aus der Säure gehoben, so dafs der gröfste Theil der einen Hälfte (A) in die Säure getaucht blieb. In dieser Lage ward die andere Hälfte (B) in der Luft mit Kupfer berührt, worauf die Wirkung sich bis zum Wachs verbreitete und hier stehen blieb. Durch schnelles Einsenken bis zum Anfange der Hälfte B verbreitete sich die Wirkung auf der Stelle über die ganze Hälfte A, welches bis jetzt ihren Glanz behalten hatte.

Das präparirte Eisen widersteht der Einwirkung einer bis zu einer für die Hand unerträglichen Temperatur erhitzten Säure, nicht aber der siedenden. Läfst man es in sehr heifse Säure fallen, so widersteht es einige Augenblicke, bewirkt aber dann heftiges Aufbrausen. Es gelang mir nicht, das Eisen in siedender Salpetersäure unoxydirt zu erhalten, wie es Hr. Braconnot angibt; allein andererseits fand ich es unmöglich, Säure von 1,399 specif. Gew. auf angelassenen Stahl wirken zu machen, oder selbst auf gewöhnliche Uhrfedern, in der Kälte wie in der Siedhitze. Man kann die Säure darüber sieden lassen, so lange man will, ohne eine Einwirkung zu bemerken. Glasharter Stahl (welcher nicht von der Feile angegriffen wird) verhält sich aber sonderbarer Weise ganz anders; dieser wird von siedender Salpetersäure äufserst heftig angegriffen. In kalten Säuren präparirt er sich leicht, und bräunt sich durch Berührung mit Zink wieder, wie das Eisen, obgleich langsamer und gewissermafsen mit Widerstand. Widerholt man aber die Berührungen öfters, so tritt die Wirkung endlich unaufhaltsam ein.

Digitized by Google

Seit der Zeit als ich diese Versuche machte, fand ich in den transactions de la société royale de Londres 1790 eine sehr interessante Abhandlung von Keir: Experiments and observations on the dissolution of metels in acids and their precipitations, in welcher mehrere Erfahrungen dieser Art verzeichnet sind. Keir bemerkte den präparirten Zustand des Eisens, als er die Präcipitation des Silbers durch dieses Metall studirte. Er fand selbst, dafs dieser Zustand durch salpetrige Säure hervorgebracht werden könne; allein die merkwürdigen Erscheinungen bei der Berührung mit andern Metallen, welche dieselben den elektro-chemischen Erscheinungen anreihen, sind ihm entgangen. Dafs ein Metall durch die Berührung mit einem andern Metalle gegen die Wirkung eines chemischen Agens so lange geschützt bleiben kann, als die Berührung dauert, ist heute nichts Merkwürdiges mehr; ich finde es aber sonderbar, dafs in den oben beschriebenen Versuchen die Wirkung sich über die Zeit der Berührung hinaus unbestimmt erstrecken kann und dafs ein permanent elektrischer Zustand auf der Oberfläche eines Metalls bestehen und sich hier durch seine eigene Kraft forterhalten kann, dem entgegen, welcher stets in demselben Metalle vorhanden ist und auch bei dem forcirten Zustande der Oberfläche des Metalls im Innern desselben fortbesteht. *)

(Annales de Chimie et de Physique, Sept. 1833.)

---

*) Diese Versuche reihen sich denen von Wetzlar an. Vergl. Magazin für Pharmacie Bd. 29 S. 96 und Schweiggers Journal n. R. Bd. 26 S. 206 ff. D. R.

Methode zur Darstellung des Kupferoxyduls

von

M. J. Malagutti.

(Ausz. a. d. Ann. de Chimie et de Phys., Bd. 54.)

Die bekannten Methoden zur Darstellung des Kupferoxyduls fand Hr. Malagutti mangelhaft, indem sie theils ein unreines Präparat liefern, theils zu schwierig ausführbar sind und theils zu kostspielig.

Die nachfolgende Methode liefert nach ihm zu einem mäfsigen Preise ein sehr schönes, reines Präparat.

Man schmilzt in gelinder Wärme 100 Th. schwefelsaures Kupferoxyds und 57 Th. krystallisirten kohlensauren Natrons bis die Masse fest geworden ist, pulverisirt sie, mischt genau 25 Th. Kupferfeile darunter, stampft in einen Tiegel ein und erhitzt bis zum Weifsglühen, in welcher Temperatur man den Tiegel 20 Minuten lang erhält. Die erhaltete Masse wird pulverisirt und gewaschen, wobei das Kupferoxydul zurückbleibt; es wird um so schöner roth seyn, je feiner zertheilt und je besser es gewaschen ist. Der Berechnung nach sollte man von 100 Th. schwefelsaurem Kupferoxyd 56 Th. Kupferoxydul erhalten; allein durch das Pulverisiren und Auswaschen findet immer Verlust statt, so dafs man in der That nur ungefähr 50 Th. erhält; eben so bekommt man statt 64 Th. schwefelsauren Natrons nur 58.

Digitized by Google

Ueber die Farben, welche man aus Gold darstellen kann; deren Bereitung und Anwendung in den Künsten

von

Golfier Besseyre.

(Auszug a. d. Annales de Chimie et de Physique.)

Nach einer grofsen Anzahl Versuche, um die günstigsten Umstände zur Darstellung eines schönen Goldpurpurs kennen zu lernen, gelangte ich zu einigen neuen Erfahrungen, deren Bekanntmachung mir nicht unverdienstlich scheint.

Bereitung des Cassius'schen Goldpurpurs.

3 Grammen Gold wurden aufgelöst, der Säureüberschufs so viel als möglich durch Verdampfen entfernt und die Flüssigkeit so weit verdünnt, dafs das ganze Volum derselben 1 Litre betrug; jeder C. Centimeter entsprach demnach 3 Milligr. Gold. Andererseits löste ich 3 Grm. Zinn in Chlorwasserstoffsäure mit der Vorsicht auf, dafs das entstandene Chlorür so wenig als möglich freie Säure enthielt. In eine ½ Litre fassende Flasche gab ich nur ungefähr 400 Grm. destillirten Wassers und brachte mittelst einer graduirten Pipette 20 C. Cent. der obigen Goldauflösung auf den Boden der Flasche, so dafs dieselbe eine dünne Schicht unter dem Wasser bildete. Hierauf brachte ich mittelst einer andern Pipette 10 C. C. Zinnauflösung hinzu, indem ich dieselbe in einem schief einfallenden Strome hinzuspritzte, damit sie sich nicht zu schnell mit der Goldauflösung vermische, verschlofs nun die Flasche und schüttelte einigemal stark um. Auf diese Weise erhielt ich einen schönen gleichförmig gefärbten Pur-

pur, welcher sich fast augenblicklich zu Boden setzte. Vielfache Wiederholung dieses Versuchs gab stets dasselbe Resultat.

Bei einem andern Versuche verdoppelte ich die Menge nes Wassers und erhielt dasselbe Resultat; nur war der Purpur wegen seiner feineren Zertheilung mehr rosenfarbig.

Da, wie ich bemerkte, die darüber stehende Flüssigkeit noch einen beträchtlichen Ueberschufs an Gold enthielt, so setzte ich das Verhältnifs des Zinns zum Golde = 2 : 3, d. h. ich nahm auf 400 C. C. Wasser

10 — Goldauflösung
7 — Zinnauflösung

und erhielt diesmal unter Beobachtung der oben angegebenen Vorsichtsmafsregeln einen prächtigen, sich sogleich in grofsen Flocken ausscheidenden Purpur, während in der Flüssigkeit nur noch sehr wenig Gold zurückblieb.

Gleiche Theile Zinn und Gold auf die obige Quantität Wasser genommen, gaben stets einen orangerothen Niederschlag, welcher sich aber viel schwerer zu Boden setzte als die früheren.

Die Verhältnisse wurden nun, wie folgt, verändert:

400 C. C. Wasser			10 C. C. Goldlös.	=	30 Mllgr.			
				+	20 C. C. Zinn	=	60 Mllgr.	
—	—	—	47	—	—	141	—	
—	—	—	50	—	—	150	—	
—	—	—	100	—	—	300	—	
—	—	—	150	—	—	450	—	

Alle gaben stets einen schönen korinthenfarbigen (couleur raisin de Corinthe) Purpur, der sich aber erst nach 2 bis 3 Tagen zu Boden setzte. Er veränderte dabei seine Farbe in Weinroth; nach sorgfältigen Auswachen aber ward er karmoisinroth.

Ich kam nun auf den Gedanken, dafs das Zinnchlorür die Eigenschaft besitze, den Purpur schwebend zu erhalten, dafs dies aber dem Zinnchlorid nicht zukomme. Bei Wiederholung der letzteren Versuche setzte ich daher etwas Salpetersäure zu und erwärmte gelinde, um die Oxydation zu beschleunigen, worauf sogleich die gelbe Farbe verschwand und ein schöner violetter Purpur zu Boden fiel.

Weniger leicht konnte ich mir erklären, warum dieselben Quantitäten Zinn und Gold im einen Falle Purpur und in dem andern Violett gaben, jedoch vermuthete ich, dafs in dem Falle, wo ich die Präcipitation beschleunigt hatte, das Gold sich ungleich aggregirt habe, d. h , dafs sich neben einander Purpur und Blau gebildet haben dürften, welche gemischt Violett geben. Als ich vor einigen Jahren grofse Quantitäten Goldpurpur zur Färbung von Krystallglas zu bereiten hatte, konnte ich willkührlich violette Farben hervorbringen, wenn ich nach der älteren Methode Kochsalz zusetzte und die Flüssigkeiten vor dem Zusammengiefsen gelinde erwärmte. Verfährt man aber, wie ich es bei den 3 ersten Formeln angegeben, so wird durch Zusatz von Kochsalz die Bildung des Purpurs nur verzögert; das Produkt wird homogen und bleibt nur vermöge der gröfseren Dichtigkeit der Flüssigkeit länger schwebend.

400 C. C. Wasser
10 — Goldauflösung
50 — koncentrirte Kochsalzlösung
7 — Zinnauflösung

geben anfangs eine Bierfarbe, welche wie es mir scheint, von höchst fein zertheiltem metallischem Golde herrührt. Nach 10 Minuten geht dieselbe in Korinthenblau und nach einigen Stunden in schönes Purpurroth über, genau wie man es erhält, wenn sich der Purpur bei Gegenwart eines grofsen Ueberschusses Zinn freiwillig niederschlägt. Behält

Digitized by Google

man dieselbe Formel bei und vermindert die Menge des Kochsalzes, so erhält man dieselben Resultate, allein schneller.

Ich sagte so eben, dafs das Violett ein Gemisch von Roth und Blau sey; es gelang nur nach vielen Versuchen, letztere Farbe isolirt darzustellen. In eine fingerdicke Glasröhre gebe man 10 C. C. der Zinnauflösung, hierauf 3 C. C. Salpetersäure und erwärme bis auf 50 — 60°, d. h. bis man deutlich die Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure riecht; alsdann setze man sogleich 1 C. C. Goldauflösung zu, verdünne mit Wasser und schüttele mehrmals um. Das Produkt fällt je nach der zugesetzten Wassermenge mehr oder minder intensiv indigblau aus.

Gieſst man das Ganze in eine Abdampfschale und läfst es an der Luft stehen, so geht das Blau nach einiger Zeit in Violett, dann in Purpur über und wenn fast alle Flüssigkeit verdampft ist, bleibt am Boden der Schale nur noch Zinnchlorid und Goldchlorid zurück; will man aber die Farbe rein erhalten, so mufs der Niederschlag in einem hohen Gefäfse so lange durch Dekantation gewaschen werden, bis das Waschwasser nicht mehr von salpetersaurem Silber getrübt wird.

Die 3 nachfolgenden Formeln geben zuverlässige Resultate, wenn man wie angegeben verfährt:

Zinn.	Salpetersäure.	Gold.	Wasser.	Farbe des Produkts.
10	3	1	»	schön blau
30	10	3	»	id.
30	10	3	60	violett.

Auf Anrathen des Hrn. Gay-Lussac versuchte ich, ob Gemische von verschiedenen Verhältnissen Zinnchlorür und Zinnchlorid nicht Blau in der Kälte geben würden. Es gelang mir, allein die Produkte waren in ihrer chemischen Zusammensetzung sehr verschieden. 100 Theile des bei 100° getrockneten Präparats enthielten 10,0 chemisch gebundenen

Digitized by Google

Wassers, 32,8 Gold und 57,2 Zinnoxyd. Man wird bald sehen, dafs die andern Sorten Blau mehr als die doppelte Quantität Gold enthalten.

Es ist zur Darstellung der verschiedenen Nüançen gleichgültig, ob man die Flüssigkeiten mehr oder minder sauer macht. Ich wendete Flüssigkeiten an, welche so wenig als möglich sauer waren, säuerte die eine oder die andere oder auch beide zugleich, ja ich wendete sogar statt Wasser blos Chlorwasserstoffsäure an und bemerkte nie eine Veränderung des Farbentones; der einzige Unterschied besteht darin, dafs ein Ueberschufs an Säure die Bildung und Ablagerung des Niederschlages noch mehr verzögert, als Zinnchlorür und Chlornatrium, so dafs er wohl mehrere Monate schwebend bleiben kann, wenn man die Flüssigkeit nicht sieden läfst; da aber der Purpur, so lange er noch, sey es in Säure, sey es in Chlornatrium schwebend erhalten wird, noch nicht fertig gebildet ist, so kann man willkührlich, durch früheres oder späteres Sieden mehr oder minder verschiedene Nüançen erhalten, wie weinfarbiger, violetter Purpur, hell und dunkel Violett. Salpetersäure verhält sich ebenso, wenn man nicht etwa das Wasser wegläfst, erwärmt und das Gold auf die Weise zusetzt, wie ich es zur Darstellung des Blau angegeben habe.

Das Goldchlorid ist sehr wenig beständig, und das Gold scheint mir nur durch einen Ueberschufs von Säure aufgelöst erhalten zu seyn, ohne welchen es sich mit der Zeit abscheidet. Ich besitze eine Flasche mit Goldauflösung, welche so wenig als möglich Säure enthält und wovon in jedem C. Cent. = 2 Mllgrm. Metall ist. Es stand seit März 1830 im Schatten und enthält jetzt eine Menge kleiner sehr glänzender Flitterchen metallischen Goldes, die man zwar nicht beim Hindurchsehen gegen das Licht, wohl aber im reflektirtem Lichte sieht.

Digitized by Google

Ich erhielt ähnliche Flitterchen mit Zinnoxyd vermischt in einem besondern Falle, welchen ich hier anführen will. Wenn man Zinnchlorür mit so wenig als möglich Säure darstellt und dasselbe so lange sich selbst überläfst, bis es anfängt sich zu zersetzen, so scheidet sich kein Zinnoxyd ab, wie aus einer gewöhnlichen Auflösung, sondern die Flüssigkeit färbt sich blos strohgelb. Setzt man nun Goldchlorid zu, so entsteht zwar anfangs kein Niederschlag, aber nach einigen Tagen setzt sich metallisches Gold und Zinnoxyd ab. Es schien mir dies bemerkenswerth, denn Zinnchlorid gibt keinen Niederschlag, während die geringste Quantität hinzugefügten Zinnchlorürs sogleich Purpur bildet.

Es folge nun die Analyse von 7 verschiedenen Sorten Goldpurpur:

Nr.	Gold.	Zinn		Quant. des erhalt Purpurs bei 100° getrock.	Geglüht.	Quantit. des Goldes.
1. rosenfarbig	100	50		141,5	130,2	75,46
2. purpurroth	—	75		201,8	184,7	81,13
3. karmois. Purp.	—	100		279,2	254,7	88,67
4. weinrother	—	100	+ 250 Chlorid	503,7	421,0	99,55
5. violetter	—	250		498,2	443,5	100,00
6. dunkelvioletter	—	250	+ Salpetersäure	522,6	460,3	100,00
7. Indigo-	—	1000		150,0	140,0	100,00

100 Theile bei 100° getrockneten Purpurs bestehen demnach aus:

Nro.	Wasser.	Gold.	Zinnoxyd.
1.	7,98	53,32	38,70
2.	8,47	40,20	51,33
3.	8,77	31,75	59,48
4.	16,41	19,76	63,83
5.	10,97	20,07	68,96
6.	11,92	19,13	68,95
7.	6,66	66,66	26,68

Digitized by Google

Mit gleichen Theilen eines sehr leicht schmelzbaren Flusses zusammengerieben geben Nr. 1, 2 und 3 in dicker Lage auf Glas oder Porzellan aufgetragen und eingebrannt Blau und Violett, in sehr dünner Lage Roth; Nr. 4, 5 und 6 in dicker oder schwacher Lage Rosa, Roth und Violettroth; Nr. 7 gibt stets Blau.

Von der Anwendung des Purpurs.

Zu Glas- oder Porzellanmalerei werden die Goldfarben mit dem Fluſs bloſs fein zusammengerieben, da sie beim Einbrennen im Muffelofen, dessen Hitze nicht bis zum Schmelzen des Goldes steigt, Zeit haben, sich gehörig mit dem Flusse zu vereinigen, da zur Schonung der zu brennenden Gefäſse die Hitze nur sehr almälig gesteigert werden darf.

Man hat beim Zusammenreiben mit Wasser oder ätherischen Oelen Staub zu vermeiden und die Oele müssen vor dem Einbrennen der Farbe sehr langsam verflüchtigt werden, damit keine Kohle gebildet werde, welche sonst den Fluſs reduciren und eine Legierung von Gold und Blei veranlassen würde; das letztere oxydirt sich zwar wieder und der Fluſs wird wieder durchsichtig, allein die Farbe ist verschwunden und das Gold hat sich zu kleinen Körnchen zusammenbegeben, welche manchmal mit unbewaffnetem Auge gesehen werden können.

Ist der angewendete Purpur unvollkommen, oder zu lange nach dessen Präcipitation ausgewaschen, so enthält derselbe zu viel Zinn; die Farbe ist dann nach dem Einbrennen milchig und stellt ein wahres Email dar. Was hier ein Nachtheil ist, wenn die Farbe zum Porzellanmalen bestimmt ist, gereicht ihr in der Aquarellmalerei zum Vortheile, denn der Farbenton wird hier um so wärmer und schimmernder, je zinnhaltiger der Purpur ist.

Jeder Gemengtheil einer Mischung von Goldpurpur und

Digitized by Google

Borax, Bleiglas oder gewöhnlichen Glase schmilzt wie wenn er allein geschmolzen würde. Der Borax schmilzt zuerst und hält den Purpur so lange suspendirt, bis auch das Gold schmilzt und sich zu kleinen Kügelchen am Boden des Tiegels zusammen begibt. Die Farbentöne, gehen in dem Grade die Hitze vermehrt wird, von Gelb zu Dunkelgelb und Blaugrün, Orangegelb, Orangeroth und zuletzt Purpurroth über. Alle diese Verschiedenheiten hängen von den mehr oder minder lebhaften und verlängerten Feuerung ab. In einem gut ziehenden Kapellenofen erhält man nur Gelb, Grün und Blau, während man in einem heftig ziehenden Windofen nach wenigstens 8stündiger Feuerung eine nach langsamem Erkalten ungefärbte oder leichtgelbe Glasmasse erhält, die man aber nur noch einmal zu erweichen braucht, um ihr eine schöne Purpur- oder violette Farbe zu ertheilen.

Beim Färben des Krystallglases schreckt man die einmal geschmolzene Masse in Wasser ab; sie ist dann topasgelb und enthält eine Menge kleiner Goldkörnchen. Diese Operation wird 4mal, in manchen Fällen selbst 5 — 6mal wiederholt, wonach denn gewöhnlich die Masse schön dunkel purpurfarbig ist und keine Goldstäubchen mehr erkennen läfst.

Der Verlauf der Sache ist folgender: Das beim ersten Schmelzen in der Masse in kleinen Körnchen zertheilte Gold verflüchtigt sich in der Hitze des Glasofens und der Dampf färbt das Glas gelb; bei den folgenden Schmelzungen vermehrt sich die Menge des Dampfs und ertheilt endlich der Masse die Purpurfarbe. Ich bin hiervon so fest überzeugt, dafs ich es für vortheilhafter halte, statt des Purpurs zum Glasfärben blos reines Gold zu nehmen, weil man reinere und durchsichtigere Massen erhält, die man durch Zusatz von etwas Chlorsilber oder phosphorsaurem Kalk in Karmin oder Karmoisin verändern kann. In der That färbt Herr

Digitized by Google

Donault-Wieland seine Rubinmassen nur mit Chlorgold.

Man wundert sich allgemein darüber, dafs die mit Gold gefärbten Glasmassen ihre Farbe so leicht verlieren und wieder erhalten; wie auch, dafs man bis jetzt noch keine bestimmte Vorschriften hierüber hat geben können. Da ich alles auf die Operationen Bezügliche genau studirt habe, will ich einige allgemeine Thatsachen anführen. Wenn eine Glasmasse mit Golddampf gesättigt ist, so erscheint sie undurchsichtig und meistens gelb; sie kann dann keine andere Farbe mehr bekommen, sondern mufs vorher mit einer neuen Quantität ungefärbten Krystallglases innig zusammengeschmolzen werden; sie ist alsdann durchscheinend und gibt, zu dünnen Blättern verarbeitet, Blau und sehr feuriges Violett; noch weniger gesättigt besitzt die Masse eine Topasfarbe oder ist, wenn man sie einem heftigen lange anhaltenden Feuer aussetzte und langsam erkalten liefs, ungefärbt; läfst man sie nun erweichen, so nimmt die ungefärbte Masse das feurigste Weinroth und die gelbe ein schönes Karminroth an. Erhitzt man ein Stück der farblosen Glasmasse blos bis zum Erweichen, so wird dasselbe roth; läfst man es einige Zeit im ruhigen Flufs und läfst es nochmals langsam erkalten, so wird es sich von neuem entfärben, aber beim Erweichen violettroth werden. Wiederholt man die Operation, so wird es violett, blau und entfärbt sich endlich ganz, um beim Erweichen gar keine Farbe mehr anzunehmen, wenn man nicht wieder von vorn anfängt, um das Gold von neuem zu verflüchtigen und in der Masse zu vertheilen.

Ich erkläre mir dies auf die Weise, dafs das Gold beim langsamen Erkalten mit dem Glas zusammenhängend bleibt, während beim schnellen Erkalten das Gold, welches sich mehr ausgedehnt hatte als das Glas, sich nach dem Festwerden des letzteren noch weiter zusammenzieht. Man sieht ein

Digitized by Google

ähnliches Verhalten deutlicher bei den Thon-Medaillons, welche in Glasmasse eingeschmolzen Metallansehen, manchmal dem mattgesottenen Silber ähnlich, bekommen. Man könnte auch annehmen, dafs die kleinsten Theilchen des Goldes in verschiedenen Fällen andere Formen annehmen; allein dies scheint mir in beiden Voraussetzungen gewifs zu seyn, dafs sich das Gold immer mehr und mehr zusammenbegibt und endlich auf den Boden der Masse sinkt. — Die Verschiedenheit der Farbentöne scheint mir einzig von der Intensität und Dauer der gegebenen Hitze abzuhängen.

Ueber die Verbindung einiger Bleihaloide mit Bleioxyd

von

Rudolph Brandes.

Caventou bemerkt in einer Abhandlung im Journal de Chim. med. VII 232, dafs das Jodblei in Wasser auflöslich sey und aus der heifsen Auflösung beim Erkalten in glänzenden goldgelben Blättchen sich ausscheide. Die Auflöslichkeit und Krystallisirbarkeit des Jodbleies wird in Caventou's Abhandlung als ein besonderes Resultat hervorgehoben. Lassaigne führt in demselben Journale S. 363 dagegen an, dafs er schon in seinem Abrégé elementaire de Chimie, 1829 S. 513, angeführt habe, dafs das Jodblei in Wasser etwas löslich sey.

Schon in Berzelius Lehrbuche, 1826 III Th. 831, und in Gmelins Handbuche der Chemie findet man die Löslichkeit und Krystallisirbarkeit des Jodbleies angeführt. Auch Walchner hat dieses Verhalten beobachtet (Siehe

Digitized by Google

Geigers Handb. I Th. 3 Aufl. 461), so wie ich dieses selbst bei früheren Versuchen fand (Archiv XXXIII 258).

Lassaigne hat übrigens auch die Löslichkeits-Verhältnisse des Jodbleies in Wasser bestimmt. Sie sind folgende: bei 20° C. $^{17}/_{10000}$, bei 27° C. $^{20}/_{10000}$, bei 100° C. $^{39}/_{10000}$. Für die höheren Temp. habe ich gleichlautende Resultate erhalten, nämlich: für 100° C. $^{40}/_{10000}$, für 85° C. $^{35,69}/_{10000}$.

Caventou beobachtete ferner bei seinen Versuchen, dafs beim Kochen von Jodkalium in Wasser ein merklicher Geruch nach Jod sich entwickle, und das Jodblei nicht vollständig sich auflöse, sondern einen weifslichen Rückstand hinterlasse, den Caventou für ein basisches Jodür hielt.

Aus Versuchen, welche O. Henry mit dem Jodblei anstellte, ergab sich, dafs wenn man eine Auflösung von Jodkalium mit einer hinreichenden Quantität von Bleizucker vermischt, ein Zeitpunkt eintrete, wo der Niederschlag nicht mehr pulverig erscheine, sondern glänzende goldgelbe Blättchen bilde. Für eine Bedingung dieser Krystallisation hält Henry, dafs die Flüssigkeit etwas Essigsäure enthalten müsse.

Dafs das Jodblei zur Bedingung seiner Krystallisation nicht unter allen Umständen die Gegenwart von etwas Essigsäure bedürfe, davon kann man sich überzeugen, wenn man pulveriges Jodblei mit Wasser kocht und filtrirt. Aus der Flüssigkeit scheidet sich der Theil des Jodbleis, welcher in derselben bei der herabgesunkenen Temperatur nicht mehr löslich ist, allzeit in blättrigen Krystallen aus.

Es gewährt einen angenehmen Anblick, wenn man eine grofse Menge krystallisirtes Jodblei, 500 bis 1000 Gran, in einem weifsen Glascylinder mit Wasser umschüttelt und nun den Lichtstrahlen aussetzt. Die ganze Flüssigkeit erscheint wie glänzende Diamantwellen, und viele Krystalle reflektiren das Licht zugleich mit Regenbogenfarben.

Sowohl das krystallisirte als das pulverige gefällte Jodblei hat Henry analysirt und beide, wie zu erwarten war, wesentlich gleich zusammengesetzt gefunden. Auf 2 Atome Jod kommt 1 Atom Blei. Henry beobachtete ferner, dafs wenn eine Flüssigkeit, die nur eine geringe Menge Jodkalium enthalte, mit einem Ueberschusse von Blei versetzt werde, nach 12 bis 18 Stunden ein reichlicher Niederschlag erfolge, welcher aus blafsgelben glänzenden Blättchen bestehe, die eine gröfsere Menge Blei enthalten, weshalb dieser Niederschlag für ein Gemenge mit einem basischen Jodür zu halten sey (Journ. de Pharmac. XVII 267).

Ich liefs krystallisirtes Jodblei mit Wasser kochen. Die heifs abfiltrirte Flüssigkeit wurde verkorkt und dem Erkalten überlassen, darauf die ausgeschiedenen Krystalle mit der überstehenden Flüssigkeit zum Sieden erhitzt, und noch etwas Wasser zur Ersetzung des verdunsteten hinzugefügt. Die ausgeschiedenen Krystalle lösten sich *völlig* wieder auf, ohne irgend einen unlöslichen Rückstand zu zeigen.

Einige hundert Gran frischgefälltes pulveriges Jodblei wurden mit vielem Wasser öfters, gegen zwölfmal, ausgekocht. Als das Jodblei bis auf ohngefähr 10 Gran Rückstand sich aufgelöst hatte, besafs dieser noch sein ursprüngliches Ansehen. Als dieser Rückstand endlich durch fortgesetztes Auskochen mit Wasser bis auf ohngefähr ½ Gran sich aufgelöst hatte, wirkte das Wasser nicht mehr darauf. Er zeigte eine hellere Farbe, wurde aber durch Salpetersäure wieder intensiv gelb wie Jodblei.

In einer Temp. von 130° C. wird das krystallisirte goldgelbe Jodblei nach und nach in seiner Farbe verändert, erst dunkler, dann röthlich, zuletzt ziegelroth. Nach Erkalten nimmt es seine ursprüngliche Farbe wieder an, ohne an Gewicht verloren zu haben.

Beim Erhitzen in einer Glasröhre über der Spirituslampe

Digitized by Google

zeigt das Jodblei erst eine orangerothe Farbe, die sich schnell zu ziegelroth verdunkelt; beim stärkern Erhitzen wird es bräunlich schwarz, mit einem Stiche ins Rothbraune, fast wie Rothgültigerz, kommt in dünnen Fluſs, wird dabei durchscheinend rothbraun, entwickelt Dämpfe, die ein an die Röhre gehaltenes Stärkmehlpapier dunkel violettblau färben. Beim Erkalten wird das flüssige Jodblei schnell wieder fest und erscheint endlich citronengelb. An den Wänden des Röhrchens findet man einen geringen bräunlichen Anflug, welcher von Alkohol mit bräunlicher Farbe aufgelöst wird, eben so als wenn derselbe auf freies Jod wirkt. Die citronengelbe Masse im Röhrchen löst sich durch wiederholtes Auskochen mit Wasser bis auf einen geringen Rückstand von Bleioxyd auf, welcher von Salpetersäure bis auf eine geringe Spur von gelbem Jodür aufgenommen wird.

Um über die Zusammensetzung des aus Wasser krystallisirten Jodbleies mich zu überzeugen, nahm ich eine Analyse desselben vor. Ueber 1,508 Grammen der Substanz, die in einer Glaskugel sich befanden, wurde ein zuvor über Chlorcalcium geleiteter Strom von Chlorgas geleitet, während die Kugel erhitzt wurde. Nach Austreibung von allem Jod wurden 0,91 Grm. Chlorblei erhalten. 100 Jodblei würden sonach 60,345 Chlorblei liefern, die 44,979 Blei anzeigen. Die Zusammensetzung des krystallisirten Jodbleis ist sonach, wie sie auch Henry fand:

	Versuch.		Theorie.	
Blei	44,979	Pb	1294,498	45,061
Jod	55,021	I	1578,290	54,939
	100		2872,788	100

Jodblei-Bleioxyd.

Wenn eine Auflösung von Jodkalium mit basisch essigsaurem Bleioxyd (Bleiessig) gefällt wird, so erhält man einen

Digitized by Google

Niederschlag, welcher nicht die schöne pomeranzengelbe Farbe des Jodbleies besitzt. Er ist hellgelblich, ins Schwefelgelbe. Vom Jodblei unterscheidet er sich sogleich durch sein Verhalten gegen Wasser; er ist darin unauflöslich und es scheiden sich aus der heifs abfiltrirten Flüssigkeit, wenn man den Niederschlag mit Wasser kocht, beim Erkalten keine Krystalle ab, wie dieses doch beim Jodblei der Fall ist. Die Entstehung dieses Niederschlages machte es wahrscheinlich, dafs er eine Verbindung von Jodblei mit Bleioxyd sey. 3,697 Grammen des Niederschlages wurden durch Chlorgas auf die vorhin angeführte Weise analysirt. Es entstanden 2,980 Grammen Chlorblei; diese würden in der Jodverbindung 60,134 Procent Blei anzeigen. Eine Verbindung von 1 Atom Jodblei mit 1 At. Bleioxyd ist zusammengesetzt aus:

I	1578,290	36,986	67,329
Pb	1294,498	30,333	
Pb	1294,498	30,333	32,681
O	100,000	2,348	
	4267,286	100	100

Dieselbige Verbindung entsteht auch unter folgenden Umständen. Wenn Jodkaliumlösung mit einem starken Ueberschusse von Bleizucker zersetzt wird, und alles einige Zeit in Berührung bleibt, so wird der anfänglich entstandene orangefarbene Niederschlag nach und nach heller, bis er die Farbe des Jodblei-Bleioxydes erhalten hat.

Kocht man den Niederschlag mit vielem Wasser aus, so scheiden sich aus der heifs abfiltrirten Flüssigkeit nach Erkalten keine Krystalle ab. Bestände der Niederschlag noch aus einfachem Jodblei, so hätte er sich in vielem Wasser nach und nach völlig auflösen, und wenn er nur einen Theil Jodblei noch eingemengt enthalten hätte, so hätte dieses von kochendem Wasser aufgenommen werden müssen und würde

Digitized by Google

beim Erkalten auskrystallisirt seyn In einem Versuche aber verloren 3,00 Grammen des Niederschlages durch Auskochen mit Wasser nur 0,30 Grm., und in einem andern Versuche verloren 8,90 Grm. nur 0,50 Grm. an Gewicht und nahmen dann durch ferneres Auskochen nichts mehr ab.

Wenn unter den eben bemerkten Umständen sich Jodblei-Bleioxyd bildet, so mufs das anfänglich niederfallende Jodblei aus dem Ueberschusse des Bleizuckers Jodblei aufnehmen, und in der Flüssigkeit freie Essigsäure vorhanden seyn. Dieses ist auch der Fall. Die abfiltrirte Flüssigkeit gab durch Destillation ein saures Destillat, welches mit kohlensaurem Kali neutralisirt und verdunstet wurde. Aus dem Rückstande zog Alkohol ein Salz aus, welches hygroskopisch war und durch Schwefelsäure essigsaure Dämpfe entwickelte.

Nach den bemerkten Resultaten scheint es, dafs das einfache Jodblei, wenn es mit einer Bleizuckerlösung in Berührung kommt, derselben Bleioxyd entziehe und in Jodblei-Bleioxyd umgewandelt werde. Folgende Versuche zeigen, dafs dieses der Fall ist.

5,50 Grammen Jodblei blieben mit einer Bleizuckerauflösung unter öfterem Umschütteln mehre Tage in Berührung. Das Jodblei hatte seine dunkle Farbe nach und nach verloren und erschien mehr schwefelgelb; sein Gewicht im wasserleeren Zustande betrug jetzt 8,10 Grm. In einem zweiten Versuche lieferten 3,80 Grm. Jodblei 5,639 Grm. der schwefelgelben Doppelverbindung. Dieses würde folgende Zusammensetzung angeben:

	I.	II.
Jodblei	67,901	67,299
Bleioxyd	32,099	32,801
	100	100

Bei einer Analyse durch Chlorgas lieferten 1,465 Grm.

Digitized by Google

der Verbindung 1,151 Chlorblei, = 78,566 Procent. Dieses gibt für die Zusammensetzung:

Jodblei	68,565
Bleioxyd	31,435
	100

Es ist auffallend, dafs das Jodblei dem Bleizucker Bleioxyd entzieht, und diese Verbindung bestehen bleibt, ohngeachtet der in der Flüssigkeit vorhandenen freien Essigsäure. Wenn man Jodblei-Bleioxyd in Wasser verbreitet und Essigsäure zusetzt, so wird das Oxyd von dieser sogleich aufgelöst und es bleibt einfach Jodblei zurück. Eben diese Zersetzung geschieht, wenn man Jodblei durch Einwirkung von Bleizucker-Auflösung in Jodblei-Bleioxyd verwandelt, und aufser der dem abgeschiedenen Bleioxyde äquivalenten Essigsäure, der Bleizuckerlösung freie Essigsäure zusetzt.

Wenn man die Lösung des Jodkaliums in die Bleizuckerlösung gieſst, und auch damit fortfährt, bis erstere in Ueberschufs vorhanden ist, so erhält man einen Niederschlag von Jodblei; der beim wiederholten Auskochen mit Wasser meistens eine geringe Menge eines hellgelben Pulvers hinterläſst, wie bereits oben bemerkt wurde. Wahrscheinlich entsteht dieses im Anfange des Niederschlagens, wo noch Bleizucker im Ueberschufs gegen das Jodkalium vorhanden ist, und wird nachher durch letztes nicht zersetzt. Durch eine mehrtägige Berührung von Jodblei-Bleioxyd mit Jodkaliumlösung erfährt ersteres keine Veränderung. Von der bei einem Ueberschusse von Jodkalium erhaltenen in Wasser unlöslichen Verbindung wurden 1,625 Grm. mit Schwefelsäure übergossen. Es entwickelte sich keine Essigsäure, und durch Eintrocknen und Glühen des Rückstandes wurden 1,425 Grammen schwefelsaures Bleioxyd erhalten, = 64,481 Procent Bleioxyd. Dieses würde geben:

Jodblei	67,759
Bleioxyd	32,241
	100

Diese Versuche zeigen sonach, dafs es eine Verbindung von Jodblei mit Bleioxyd gibt, die direkt entsteht durch Vermischen von Jodkaliumlösung mit Bleiessig, die sich aber auch bildet, wenn Jodkaliumlösung mit einem Ueberschusse von Bleizuckerlösung vermischt wird, wo in dem Niederschlage von einfachem Jodblei auch Jodblei-Bleioxyd enthalten ist, welches beim wiederholten Auskochen des Niederschlages mit vielem Wasser zuletzt ungelöst zurückbleibt.

Zur Darstellung des Jodbleies dürfte es am angemessensten seyn, einen Ueberschufs von Bleizucker zu vermeiden, und beide Auflösungen, die des Jodkaliums und die des Bleizuckers rasch mit einander zu vermischen. Wenn, wie es hin und wieder geschieht, das einfache Jodblei als Arzneimittel angewendet wird, so dürfte es zur Darstellung eines reinen Präparates am besten seyn, dasselbe durch Auflösen und Auskrystallisiren zu reinigen, wobei man die von dem Auskrystallisirten abgegossene Flüssigkeit wieder auf den noch ungelösten Theil gieſst, kocht, abgieſst u. s. f., bis von dem Rückstand nichts mehr sich auflöst.

Chlorblei-Bleioxyd.

Der Umstand, dafs das Jodblei auf eine Bleizuckerlösung zersetzend wirkt und die Bildung von Jodblei-Bleioxyd veranlafst, bewog mich, bei der grofsen Analogie zwischen Chlor und Brom zu versuchen, ob auch auf einem ähnlichen Wege die bereits bekannte Verbindung von Chlorblei mit Bleioxyd entstehen könne.

Krystallisirtes gepulvertes Chlorblei wurde mit einer Bleizuckerlösung einige Tage in Berührung gelassen. Die davon

Digitized by Google

abfiltrirte Flüssigkeit gab nun durch Destillation ein sauer reagirendes Destillat, welches mit kohlensaurem Kali neutralisirt und verdampft wurde. Alkohol zog aus dem Rückstande ein Salz, welches sich als essigsaures Kali verhielt.

Wenn das Chlorblei durch die Einwirkung des Bleizukkers sich nicht verändert hatte, so mufste ein bestimmtes Gewicht desselben durch Erhitzen im Chlorgase sich auch nicht verändern. 2,012 Grm. der bei 130 — 140° C. getrockneten Chlorverbindung gaben durch Erhitzen in einem Strome trockenen Chlorgases 2,288 Grm. Chlorbei, also 110,735 p. C. Diese Menge Chlorblei enthält 82,519 Blei. Die eine Hälfte dieses Bleigehaltes gehört dem Chloride, die andere dem Oxyde an, und es ist also auch auf diesem Wege Chlorblei-Bleioxyd entstanden, Es enthält nach dem Versuche

Chlorblei	55,367
Bleioxyd	44,446
	100

Cl	442,650	13,862	} 55,198	
Pb	1294,498	41,336		
Pb	1294,498	41,836	} 44,812	
O	100,000	3,476		
	3131,646	100		100

Das Chlorblei-Bleioxyd erscheint als ein weifses Pulver, welches bei mäfsiger Wärme getrocknet 2 bis 2,5 Proc. an Wasser enthalten kann, die es erst bei stärkerem Erhitzen verliert. Beim Erhitzen in einer Glasröhre wird es erst gelblich weifs, dann hellgelb, kommt in Flufs, erscheint dann dunkelgelb, gibt hierauf dicke weifse Dämpfe aus, die sich zum Theil zu einem weifsen Beschlage im obern Theile der Röhre verdichten. Der geschmolzene Rückstand wird nach dem Erkalten wieder ziemlich weifs.

Digitized by Google

Bei der Darstellung dieser Verbindung auf oben genanntem Wege ist es nöthig, die Bleizuckerlösung ziemlich koncentrirt anzuwenden, da ein nicht unbeträchtlicher Theil von Chlorblei aufgelöst wird. Bei Anwendung einer nicht sehr koncentrirten Bleizuckerauflösung gaben z. B. 3,3 Grammen Chlorblei 4,95 Grm. Chlorblei-Bleioxyd, statt dafs über 5,7 Grm. hätten resultiren müssen, und bei einer noch weniger koncentrirten Auflösung wurden erhalten von 9,6 Grammen Chlorblei 9,4 Grm. Chlorblei-Bleioxyd, statt dafs man etwas über 17,0 Grm. hätte bekommen müssen.

Die Verbindung des Chlorbleies mit dem Bleioxyde findet auch Statt, wenn man Krystalle von Chlorblei in die Bleizuckerlösung bringt. Sie werden in Chlorblei-Bleioxyd verwandelt, ohne ihre Form merklich geändert zu haben. Getrocknet erscheinen sie nun völlig undurchsichtig und lösen sich beim Kochen in Wasser nicht auf.

Bromblei-Bleioxyd.

Diese Verbindung ist schon von Balard beschrieben worden, indessen war sie auf eine andere Weise dargestellt. Es kam mir darauf an zu versuchen, ob das Bromblei eine analoge Wirkung auf den Bleizucker ausübe, als ich beim Chlorblei und Jodblei gefunden hatte. Dieses ist der Fall. Wird Bromblei mit einer Bleizuckerlösung einige Tage unter Umschütteln in Berührung gelassen, so gibt die von dem Bodensatze abfiltrirte Flüssigkeit durch Destillation freie Essigsäure. Der Bodensatz stellt ein weifsliches, wenig ins Gelbliche sich neigendes Pulver dar. 2,402 Grammen dieser von allem Wasser befreiten Bromverbindung gaben durch Erhitzen in einem Strome trockenen Chlorgases 2,270 Grm. Chlorblei also 94,921 Procent, die 70,714 Blei enthalten. Die Hälfte dieses Bleies mit Sauerstoff verbunden gibt 38,099

Digitized by Google

Bleioxyd. Die Zusammensetzung des Bromblei-Bleioxydes ist also nach dem Versuche:

	Bromblei	61,901		
	Bleioxyd	38,099		
		100		
Br	978,300	26,678	}	61,976
Pb	1294,498	35,298	}	
Pb	1294,498	35,298	}	38,014
O	100,000	2,726	}	
	3667,296	100		100

In gelinder Wärme getrocknet erscheint das Bromblei-Bleioxyd ziemlich weifs, wenig ins Gelblichweifse, wenn es alles Wasser verloren hat, bei 130 — 140° C., mehr gelblich. Beim Erhitzen in einer Glasröhre wird es nach und nach citronengelb, dann röther, fast wie rothes Rauschgelb, hierauf braunroth, kommt in Flufs und gibt dicke weifse Dämpfe aus. Nach dem Erkalten stellt das Nichtgeschmolzene ein hellgelblich weifses Pulver dar, das Geschmolzene aber eine perlmutterglänzende durchscheinende weifse, wenig ins Gelbliche fallende Masse.

Organisch-chemische Untersuchungen

von

J. Dumas.

Fortsetzung von Band IX Seite 65 dieser Annalen.
(Annales de Chim. et de Phys. T. LIV p. 225.)

Die Chlorkohlensäure (Phosgen), welche eben so gut als das Chlorür des Kohlenoxyds betrachtet werden kann, besitzt eine so einfache und merkwürdige Zusammensetzung, dafs, wenn es allen Reaktionen entspräche, die man mit Recht davon erwarten könnte, man dahin gelangen würde, die merkwürdigsten Zusammensetzungen der organischen Chemie wieder hervorzubringen,

Es ist unnöthig auf die Vermuthungen näher einzugehen, welche vielleicht weit von der Wahrheit entfernt sind, obgleich sie so viel Wahrscheinlichkeit darbieten, um mich zu der Fortsetzung der Versuche zu veranlassen, deren erste Resultate ich jetzt mittheilen will.

Wir hatten, Hr. Boullay und ich, einst angenommen, dafs der wasserfreie Zucker als ein wahrer Aether, als ein kohlensaurer Aether betrachtet werden könne. Zu dieser Zeit existirte in der Wissenschaft weder die Isomerie noch die Folgerungen, die sich daran angeschlossen haben. Seitdem diese schöne Entdeckung vollkommen sich bestätigt hat, kann man wohl fragen, ob der Zucker nicht anstatt kohlensauren Aether vielmehr nur eine mit diesem isomerische Verbindung darstellt.

Ich habe den Zucker verschiedenen Versuchen unterworfen, in der Absicht diese Frage zu beantworten; aber da sie nur ungewisse oder negative Resultate gaben, so haben mich diese Versuche im Zweifel gelassen. Ich habe darauf Mittel

gesucht, um den kohlensauren Aether selbst darzustellen. Darnach, hoffte ich, auf irgend eine Art zu der Lösung dieses Problems zu gelangen; der Aether mufste entweder die Eigenschaften des Zuckers oder ihm eigenthümliche besitzen: in beiden Fällen war die Frage entschieden.

Unter verschiedenen Mitteln, die sich mir darboten, war das direkteste und sicherste, den Alkohol der Einwirkung des Chlorkohlenoxyds zu unterwerfen. In der That, wenn diese Chlorverbindung wie das Chlorbenzoyl sich verhält, wenn die Hälfte des in dem Alkohol vorausgesetzten Wassers zerlegt wird, indem sich Hydrochlorsäure bildet, so sind die übrigbleibenden Elemente genau in den Verhältnissen zugegen, um einen kohlensauren Aether bilden zu können; er würde freilich nur halb so viel Kohlensäure enthalten als der Zucker, aber seine Eigenschaften würden zu merkwürdigen Annäherungen und Vergleichungen führen können.

John Davy, welchem man die Entdeckung des Chlorkohlenoxyds verdankt, sagt in Beziehung auf sein Verhalten zu Alkohol nur, dafs es darin löslich ist, ohne einer besondern gegenseitigen Wirkung zu erwähnen. Ohne mich durch diese Angabe einnehmen zu lassen, habe ich selbst die gegenseitigen Beziehungen beider Körper erforschen wollen.

Chlorkohlenoxydäther. Nachdem ich etwa 15 Lit. Chlorkohlenoxydgas dargestellt hatte, brachte ich in den Ballon, der es enthielt, 30 Grm. absoluten Alkohol. Der Alkohol erwärmte sich beinahe augenblicklich und sehr stark und nahm eine Ambrafarbe an. Der Ballon wurde umgeschüttelt und sobald die Wirkung beendigt war, liefs ich, um das verschwundene Gas zu ersetzen, Luft hinzu. Nach Verlauf einer Viertelstunde gofs ich die Flüssigkeit aus dem Ballon und setzte ihr ein beinahe gleiches Volum Wasser zu. Augenblicklich bildeten sich zwei Schichten, die eine schwer und von ölartigem Ansehen, besafs eine grofse Aehnlichkeit

mit Oxaläther; die andere leichtere, war wässrig und mit salzsaurem Gase stark angeschwängert.

Die ölige Flüssigkeit mit einer Saugröhre von der andern getrennt und durch Rektifikation über Chlorcalcium und Bleioxyd gereinigt, besafs alle Eigenschaften eines wahren Aethers, so dafs meine Vermuthung bestätigt zu seyn schien. Aber dieser Aether enthielt unzweifelhaft Chlor; er brannte mit grüner Flamme und brachte darauf in salpetersaurem Silberoxyde einen häufigen Niederschlag hervor; mithin war das Chlor, ohwohl theilweise in Salzsäure verwandelt, zum andern Theil in die neue Verbindung mit übergegangen.

Eine genaue und vollständige Analyse wurde nun nöthig, um die Natur dieses neuen Körpers, welche bis jetzt ganz problematisch war, ins Licht zu stellen. Sie wurde auf gewöhnliche Weise gemacht, indem man für jeden Versuch für sich bereitete Substanz anwendete.

Es folgen nun die verschiedenen Analysen, welche übrigens keine besondere Schwierigkeiten dargeboten haben.

I. 0,469 Substanz lieferten 0,584 Kohlensäure und 0,216 Wasser.

II. 0,576 Substanz gaben 0,717 geschmolzenes Chlorsilber. Der Aether war durch glühenden Kalk zersetzt worden. In diesem Versuche blieb der Kalk beinahe weifs, der Absatz von Kohle reichte kaum hin, um einige Stücke davon grau zu färben; es entwickelte sich hierbei eine reichliche Menge eines brennbaren Gases. Der Kalk wurde in verdünnter Salpetersäure gelöst und mit salpeters. Silber niedergeschlagen.

0,386 desselben Aethers lieferten ferner 0,478 Kohlensäure und 0,176 Wasser.

III. 0,533 Aether, welcher mit Sorgfalt dargestellt und über gebranntem Kalk im Wasserbade rektificirt worden war, gab 0,231 Wasser und 0,667 Kohlensäure.

Auf 100 Theile geben diese Versuche:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	34,4	34,2	34,2
Wasserstoff	5,1	5,0	4,8
Chlor	—	30,7	—
Sauerstoff	—	30,1	—

Diese Resultate stimmen mit folgender Formel überein:

Cl_2	=	442,6	32,4
O_4	=	400,0	29,4
C_3	=	459,1	33,6
H_{10}	=	62,5	4,6
		1364,2	100

Man wird keinen Anstand finden, dieser Formel folgenden Ausdruck zu geben: $C_4\ O_3\ Cl_2 + C_8\ H_8 + H_2\ O$; darnach wäre dieser Körper ein wahrer zusammengesetzter Aether einer ganz neuen und merkwürdigen Art.

In der That ist in diesem Aether die Säure weder Kohlensäure noch Chlorkohlenoxyd, sondern eine Verbindung, welche zwischen beiden in der Mitte liegt. In dem Chlorkohlenoxyd ist die Hälfte des in der Kohlensäure enthaltenen Sauerstoffs durch Chlor ersetzt, in diesem wird nur der vierte Theil des Sauerstoffs durch Chlor vertreten.

Die Vermuthung, welche mich zur Anstellung dieses Versuches veranlafst hat, ist mithin nur mit halbem Erfolge gekrönt worden. Neue Hülfsmittel erlauben mir vielleicht, die Aufeinanderwirkung vollständig aufzuklären, welche bis jetzt schon so gut in den Sinn pafst, den die Theorie andeutet.

Wie dem auch seyn mag, der neue Aether enthält eine neue Säure, welche ebenfalls den Namen Chlorkohlensäure tragen mufs, denn sie enthält Chlor, Kohlenstoff und Sauerstoff in solchen Verhältnissen, dafs wenn das Chlor durch Sauerstoff ersetzt wird, man Kohlensäure haben würde.

Es ist schwer, einen Körper dieser Art so zu bezeichnen, dafs sein Name etwas ausdrückt. Wenn man sich an die Beziehung zu ihrer unmittelbaren Zusammensetzung hält, so würde man das von Davy entdeckte Gas Kohlenoxydchlorür und den neuen Körper Oxalsäurechlorür nennen können, aber diese Namen lassen sich nur schwer zur Bildung von Verbindungen benutzen und drücken eine Idee aus, die wahrscheinlich wenig begründet ist. Ich kann in beiden Körpern nichts anderes sehen als Kohlensäure, in welcher sich der Sauerstoff bald zur Hälfte, bald zum vierten Theil durch entsprechende Mengen von Chlor ersetzen läfst. So können die Namen Chlorkohlenoxydsäure und Oxydchlorkohlensäure ein treues Bild ihrer Verbindungen geben, indem sie das Vorherrschen des Chlors oder des Sauerstoffs ausdrücken, von welchem ausgehend man sie benannt hat. *)

Nichts ist übrigens einfacher als die Wirkung, welche den neuen Aether hervorbringt. 4 Vol. Chlorkohlenoxydgas

*) Wenn man die Natur einer Verbindung erforschen will, so ist der gewöhnliche Weg der, dafs man ihr Verhalten zu andern prüft, deren Natur bekannt ist; hat man eine Verbindung vor sich, in welcher man eine Säure vermuthet, so ist man gezwungen, sie darzustellen, sie mit Basen zu verbinden etc., ehe man diese Vermuthung für Gewifsheit hält. Auffallenderweise entfernt sich Herr Dumas in dieser Abhandlung gänzlich von den Principien, die jeder Untersuchung zu Grunde liegen müssen; er schreibt dem Chlorkohlenoxyd die Eigenschaften einer Säure zu, während keine einzige Verbindung desselben mit einer Basis bekannt ist; die Eigenschaft, Lakmus zu röthen und sich mit Ammoniak zu verbinden, gehört den meisten Chloriden an; so nimmt er ferner in dem neuen Aether eine neue Säure an, ohne einen andern Grund als die willkührliche Meinung, die er durch eine wahrscheinlich-hypothetische Formel ausdrückt, für sich zu haben. Dies sind Grundsätze, die nicht ein Versuch, sondern schon der Schatten eines Versuches vernichtet; sie als Wahrheit gelten zu lassen, ehe nicht neue Beweise dafür beigebracht werden, hiefse die Willkühr zum Gesetz erheben. J. L.

Digitized by Google

wirken auf 4 Vol. Alkohol, zerlegen die Hälfte seines Wassers und bilden zu gleicher Zeit 4 Vol. Chlorwasserstoffsäure und den neuen Aether. Man übersieht diese Wirkung leicht in der folgenden Formel:

$$Cl_4\ C_2\ O_2 + H_{12}\ C_4\ O_2 = Cl_2\ H_2 + Cl_2\ C_2\ O_3, H_8\ C_4, H_2\ O.$$

Dieser Aether ist sehr flüssig, farblos, ohne Wirkung auf Lakmus. Er kocht bei 94° bei 0,773m. Sein spec. Gewicht ist = 1,133 bei 15° C.; er brennt mit grüner Flamme. Sein Geruch mit viel Luft gemengt ist nicht unangenehm, aber die Aetherdämpfe selbst sind erstickend und reizen die Augen zu heftigen Thränen. Das spec. Gewicht des Dampfes wurde nach dem von mir beschriebenen Verfahren bestimmt; es fand sich zu 3,82. Das Folgende ist das Detail dieses Versuches;

Ueberschufs des Gewichtes des mit dem Dampfe gefüllten Ballons über den mit Luft	0,267
Temperatur der Luft	14° C.
Barometer	0,773m
Temperatur des Dampfes	133° C.
Rauminhalt des Ballons	160 Kub. Cent.
Mit dem Dampfe gemischte Luft . . .	21 — —
Temperatur dieser über Wasser gemessenen Luft	10° C.
Gewicht eines Liters Dampf	4,967
Spec. Gewicht desselben	3,823

Von der vorstehenden Analyse ausgehend würde man für das spec. Gewicht haben müssen:

6 C	=	5,059
10 H	=	0,688
4 O	=	4,410
2 Chlor	=	4,880
		15,037 : 4 = 3,759

Digitized by Google

Dies stimmt sowohl mit dem Versuche als mit dem Raume überein, den die andern Aetherarten einnehmen, wenn sie sich in Dampf verwandeln.

Mit heifsem Wasser zusammengebracht, wird das Wasser sehr sauer; wahrscheinlich entsteht hier eine ähnliche Zersetzung, wie man sie bei andern Aetherarten bemerkt; ich habe mir vorgenommen, sie noch genauer zu untersuchen.

Koncentrirte Schwefelsäure löst ihn auf. Die Flüssigkeit entwickelt häufige Dämpfe von Chlorwasserstoffsäure, besonders bei Anwendung einer gelinden Wärme. Fährt man mit dem Erhitzen fort, so schwärzt sich das Gemenge und liefert eine Menge brennbares Gas.

Die Darstellung des Chlorkohlenoxyds und die des Aethers, welcher davon gebildet wird, schienen mir Aufmerksamkeit genug zu verdienen, um einige Erfahrungen nicht überflüssig zu machen, welche ihre Bereitung erleichtern wird. Ich habe zuvörderst einen wesentlichen Punkt bestätigt: dafs nämlich das Sonnenlicht dazu nicht wesentlich ist und dafs mit einem Gemenge von Chlor und Kohlenoxyd angefüllte Ballons bei gewöhnlichem Tageslichte, unter Bildung von Chlorkohlenoxyd sich vollkommen entfärben.

Dies liefs sich voraussehen, da man weifs, wie rasch das Sonnenlicht auf dieses Gasgemenge wirkt, indem schon in 10 Minuten die Verbindung auch in den gröfsten Ballons vor sich geht.

Ich habe sodann eine Einrichtung zu treffen gesucht, um die Ballons leichter als bisher austrocknen zu können. Es war hierbei die Anwendung von Harzkitten zu vermeiden, die an den Weingeist leicht Bestandtheile abgeben konnten, von denen man sich in ähnlichen Untersuchungen nur schwer wieder entledigen kann. Durch Anwendung von Kautschuck ist mir dies über alle Erwartung gelungen. Ich nehme einen vollkommen trockenen Ballon und einen Hahn, an welchem

Digitized by Google

der Hals einer Kautschuckflache durch Bindfaden befestigt ist; der offene Bauch der letzteren wird auf den Hals des Ballons angepafst, auf welchen man ihn fest andrückt. Vermittelst eines Bleiringes, der genau auf die Oeffnung des Ballons pafst und das Ende des Hahns durchläfst, wird das Kautschuck gehalten und an dem Zusammensinken durch den äufseren Druck gehindert, wenn man den Ballon auspumpt.

Nichts ist alsdann leichter als das Aufsetzen und Abnehmen dieser Vorrichtung, wenn man die Gefäfse austrocknen oder reinigen will. Man ist hierbei vor dem Einflusse des Kittes geschützt, der entweder harziger Natur ist oder Feuchtigkeit zurückhalten kann. Man weifs in der That, dafs der Kitt, wenn er durch die Einwirkung der ihn angreifenden Substanzen einmal porös geworden ist, seine Feuchtigkeit zurückhält und das Austrocknen eines Ballons zu einer langen und mühsamen Operation macht.

Man kann sich darnach ohne Schwierigkeit in 24 Stunden und jederzeit jede gewünschte Quantität Chlorkohlenoxydgas verschaffen, was die Bereitung des Aethers, so wie der Stoffe, die daraus erhalten werden können, erleichtert.

Urethan. Wenn man den neuen Aether mit flüssigem und koncentrirtem Ammoniak zusammenbringt, so entsteht eine so heftige gegenseitige Einwirkung, dafs die Mischung zum Aufwallen kommt und zuweilen eine Art von Explosion erfolgt. Wenn man einen Ueberschufs von Ammoniak genommen hat, so verschwindet der Aether vollkommen. Es bildet sich Salmiak und ein neuer Körper von sehr merkwürdigen Eigenschaften.

Um ihn zu erhalten, dampft man das Produkt der gegenseitigen Einwirkung bis zur vollkommenen Trockne ab. Man bringt es in eine wohl ausgetrocknete Retorte und unterwirft es der Destillation in einem erhitzten Oelbade. Die neue Substanz geht in der Gestalt einer farblosen Flüssigkeit

Digitized by Google

über; sie gesteht zuletzt zu einer blättrigen und perlmutterglänzenden Masse, ähnlich dem Wallrath. Wenn die Auflösung dieser Substanz in Wasser salpetersaures Silber trübt, so muſs sie einer neuen Destillation bei sehr gelinder Wärme unterworfen werden. Man erhält alsdann ein reines Produkt.

Dieser neue Körper ist weiſs, schmelzbar unterhalb 100°, flüchtig und kann, wenn er trocken ist, gegen 108° ohne Zersetzung destillirt werden. Feucht erhitzt zerlegt er sich theilweise, indem sich ein Strom von Ammoniakgas entwikkelt. Er ist äuſserst löslich in kaltem und warmem Wasser, die Auflösung ist vollkommen neutral und schlägt salpetersaures Silber nicht nieder; er löst sich in Alkohol, selbst in wasserfreiem leicht auf.

Die Leichtigkeit, mit welcher diese Substanz krystallisirt, ist auffallend; wenn man einige Tropfen ihrer Auflösung von selbst verdampfen läſst, so bilden sich stets groſse darin vollkommen durchsichtige Krystalle. Ihre Gröſse und reine Ausbildung ist so groſs, daſs ich kaum eine andere Substanz kenne, die sich darin mit ihr vergleichen lieſse. Die Krystalle schienen mir wasserfrei zu seyn; sie bilden sich eben so leicht aus der weingeistigen wie aus der wässerigen Auflösung, und auch wenn man die Substanz schmilzt und erkalten läſst, selbst wenn dies Erkalten ziemlich schnell geschieht.

Die Analyse dieses Produktes lieferte ganz interessante und scharfe Resultate.

I. 0,491 durch Krystallisation gereinigte Substanz gab 0,698 Kohlensäure und 0,351 Wasser.

0,100 dito gaben 13,5 Kubikcent. feuchtes Stickgas bei 13° u. 0,754$^{metr.}$

II. 0,494 desselben Körpers lieferten 0,705 Kohlensäure und 0,352 Wasser.

Digitized by Google

0,200 dito gaben bei 13° und 0,754$^{metr.}$ 27 Kubikcent. feuchtes Stickgas.

Diese Analysen geben

	I.	II.
Kohlenstoff	39,3	39,5
Wasserstoff	7,9	7,9
Stickstoff	16,0	15,9

Bei Anstellung derselben glaubte man, dafs das Chlor ein Bestandtheil der Substanz sey, so dafs man sie analysirte, obgleich Silbersalze davon getrübt wurden. Nachdem man aber in Folge dessen den Chlorgehalt bestimmen wollte, so wurden davon nur Spuren erhalten, die lediglich die Beimischung von einigen Procenten Salmiak anzeigten.

Man bemühte sich deshalb, durch wiederholte Sublimationen, so wie oben erwähnt worden ist, eine Substanz zu erhalten, welche auf Silbersalze ohne Wirkung war.

0,497 der sublimirten Substanz gaben 0,727 Kohlensäure und 0,358 Wasser.

0,305 dito lieferten bei 11° und 0,772$^{metr.}$ 39 Kubikcent. feuchtes Stickgas.

Dies gibt in 100 Theilen:

Kohlenstoff	40,5
Wasserstoff	7,9
Stickstoff	15,6
Sauerstoff	36,0

So wie die andern führen diese Zahlen zu folgender Formel:

C_3	=	229,56	40,8
N	=	88,50	17,7
H_7	=	43,75	7,7
O_2	=	200,00	35,8
		561,81	

Diese Formel läfst sich durch $C_2 O_4$, $H_8 C_4$, $N_2 H_6$, das heifst, durch eine wasserfreie Doppelverbindung von Kohlensäure, ölbildendem Gas und Ammoniak wiedergeben.

Digitized by Google

Sie bezeichnet aber auch wasserfreies milchsaures Ammoniak, eine Aehnlichkeit, die mich veranlassen mufste, beide Produkte mit einander zu vergleichen. Aber durch einen sonderbaren Widerspruch, während die neue Substanz mit so grofser Leichtigkeit krystallisirt, läfst sich das milchsaure Ammoniak durchaus nicht zum Krystallisiren bringen, selbst wenn man es tagelang unter eine luftleere Glocke neben koncentrirter Schwefelsäure stehen läfst; es bleibt unter diesen Umständen stets syrupartig. Die neue Substanz besitzt übrigens keine Reaktion, welche dem milchsauren Ammoniak oder den milchs. Salzen im Allgemeinen zukommt.

Sie läfst sich zuletzt durch eine Verbindung von 1 At. kohlensauren Aether und 1 At. Harnstoff ausdrücken.

$$C\,O_2,\ H_8\ C_4,\ H_2\ O + C\,O\,N_2\,H_4$$

Diese letztere Formel, auf die ich durch den Namen Urethan hingewiesen habe, bezieht sich wie man sehen wird, auf die Zusammensetzung einer andern Substanz, welche durch die Wirkung von Ammoniakgas auf Oxaläther erzeugt wird.

Das spec. Gewicht des Urethandampfes, wenn es auch die Richtigkeit der Analyse bestätigt, gibt über die Art, wie seine Bestandtheile mit einander vereinigt sind, keinen Aufschlufs. Die erhaltenen Zahlen sind folgende:

Temperatur des Dampfes	198°
Gewichtsüberschufs des mit Dampf gefüllten Ballons über den mit Luft gefüllten . .	0,178
Rauminhalt des Ballons	191 C. C.
Zurückgebliebene Luft bei 13°	17,6 C. C.
Barometer	0.776 metr.
Temperatur der Luft	16° C.
Gewicht eines Liters	4,08
Dichtigkeit des Dampfes	3,14

Die berechnete Dichtigkeit ist folgende:

C_6	5,0592
N_2	1,9534
H_{14}	0,9632
O_4	4,4104
	12,3862

$$\frac{12,3862}{4} = 3,096$$

Diese Formel und die Art der Theilung lassen sich eben so gut auf Doppelverbindung von Kohlensäure, ölbildendes Gas und Ammoniak, als auf die andere von Harnstoff und kohlensauren Aether anwenden. *)

Oxaläther. In der Abhandlung über die zusammengesetzten Aetherarten, die ich vor einigen Jahren mit Boullay bekannt gemacht habe, waren die Eigenschaften und das Verhalten desselben in mancher Hinsicht zweifelhaft geblieben. Unter dem Einflusse des Ammoniaks liefert dieser Aether in der That eine sonderbare Verbindung, deren Existenz für den Gesichtspunkt, in welchem die Aethertheorie betrachtet werden kann, entscheidend ist. Alle Chemiker, welche sich besondere Ansichten über die Aethertheorie aufstellten, haben diese Verbindung in den Kreis derselben nicht ziehen können, denn sie liefs sich nur allein unter

*) Einige vergleichende Versuche mit diesem Körper und Alkalien oder Säuren wären wohl vermögend gewesen, über die Art seiner Zusammensetzung Licht zu verbreiten; aus der Formel lassen sich noch eine Menge Verbindungen entwickeln, deren Existenz deshalb nicht wahrscheinlicher ist als die Zusammensetzung, der Hr. Dumas für die Konstitution den Vorzug gibt. Man begreift nach letzterer durchaus nicht die Art der Bildung des Urethans, entweder mufs ein Theil Ammoniak zerlegt und seine Zersetzungsprodukte müfsten frei werden, oder es wird zu $N_2 H_4$, d. h. zu Amid reduzirt, welches in die Verbindung eingeht; über alles dieses hat uns Herr Dumas, und wie es scheint absichtlich im Dunkeln gelassen. J. L.

dem Gesichtspunkte betrachten, welchen wir in unserer Arbeit entwickelt haben.

Die Analysen der Aetherverbindungen und der Schwefelweinsäuren lassen uns in der That über den wesentlichsten Punkt dieser Theorie in Ungewifsheit; man kann daraus keinen Schlufs auf das Problem ziehen, über welches die Meinungen der Chemiker getheilt sind, Letzteres läfst sich in der Frage zusammenfassen, ob es der Aether oder der Kohlenwasserstoff ist, welche als Base in diesen Zusammensezzungen auftreten.

Meiner Meinung nach können die verschiedenen Kohlenwasserstoff-Verbindungen oder zum wenigsten viele derselben, bald wie das Ammoniak die Rolle einer Base, bald die Rolle oxydirbarer Radikale, ähnlich den Metallen, spielen. Ich hatte in die erste dieser Klasse die Aether- und künstlichen Kampferarten so wie die Naphthalinverbindungen gestellt; in der zweiten schienen mir die sauerstoffhaltigen ätherischen Oele an ihrem Platze zu seyn. Ich nehme bis jetzt keine ternäre Radikale an. Es ist möglich, dafs sie existiren, aber die so wichtigen Versuche der Hrn. Wöhler und Liebig über den Körper, den sie als das Radikal der Benzoesäure bezeichnen, können noch ganz andere Auslegungen empfangen als die, zu welchen sie gekommen sind. Ich betrachte dieses Radikal als das Oxyd eines Kohlenwasserstoffs, ähnlich dem Kohlenoxyd.

Auf dem Punkte, wo die organische Chemie steht, ist die Verschiedenheit in den Ansichten und Meinungen der Chemiker in so fern gut, als sie unaufhörlich zu neuen Versuchen anspornt und die Fortschritte der Wissenschaft beschleunigt. Es sind die Einwürfe, welche die Aethertheorie von Seiten einer grofsen Anzahl Chemiker erfahren hat, die mich zu den folgenden Untersuchungen veranlafst haben.

Der Oxaläther schien mir am geeignetsten zu seyn, die

Schwierigkeit der Entscheidung dieser Frage, durch die Leichtigkeit und Schärfe seiner Reaktionen, zu lösen; ich nahm eine neue Untersuchung damit vor und zwar so, als ob darüber noch nichts bekannt gemacht worden wäre. Aus diesem Grunde verschaffte ich mir davon durch das Verfahren, was ich beschrieben habe, eine ziemlich grofse Quantität.

Die Analyse dieses Körpers, ausgeführt nach den bekannten Methoden, gab mir genau die nämlichen Resultate wie früher.

0,971 reiner Oxaläther lieferte 1,735 Kohlensäure und 0,605 Wasser. Dies gibt:

Kohlenstoff	49,4
Wasserstoff	6,8
Sauerstoff	43,8

Nach der Formel, die aus unseren früheren Versuchen hervorgeht, $C_2\ O_3$, $H_8\ C_4$, $H_2\ O_1$, berechnet, würde die theoretische Zusammensetzung seyn:

6 C	=	459,3	49,7
10 H	=	62,5	6,5
4 O	=	400,0	43,8
		921,8	100

Ich wollte nun die Verbindung untersuchen, welche durch die Wirkung des Ammoniaks auf Oxaläther entsteht, und die nach der Angabe einiger Chemiker, sowohl durch Behandlung des Oxaläthers mit Ammoniakgas, so wie wir es gemacht hatten, als auch durch flüssiges Ammoniak, so wie es längst in Deutschland geschehen ist, erhalten werden kann.

Ich behandelte deshalb Oxaläther mit flüssigem Ammoniak. Es bildete sich ein Niederschlag in Gestalt eines feinen leichten weifsen Pulvers, welches der Analyse unterworfen wurde.

0,400 an der Luft getrocknete Substanz lieferten 0,390 Kohlensäure und 0,164 Wasser.

Digitized by Google

0,516 derselben Substanz gaben bei 12° und 0,755 metr. 138 C. C. feuchtes Stickgas.

Dies gibt folgende Zusammensetzung:

Kohlenstoff	26,9
Wasserstoff	4,5
Stickstoff	31,9
Sauerstoff	36,7
	100

Das Resultat dieser Analyse war ganz unerwartet, denn die von uns beschriebene Materie, welche ich wieder hergestellt zu haben glaubte, dürfte nur 12 p. C. Stickstoff enthalten. Es schien mir, ehe darüber entschieden werden dürfte, unumgänglich nöthig, die Darstellung dieser Substanz mit aller Sorgfort wieder vorzunehmen.

Während dies vor sich ging, erhielt mein Kollege an der polytechnischen Schule, Herr Pelouze, einen Brief von Hrn. Liebig, worin dieser Chemiker ihm die Mittheilung macht, dafs bei Behandlung des Oxaläthers mit Ammoniak Oxamid entsteht. Wenn man die obige Analyse näher betrachtet, so sieht man in der That, dafs die untersuchte Substanz hinsichtlich ihrer Zusammensetzung nichts anderes ist als Oxamid.

Es ist leicht, sich Rechenschaft von der Bildung des Oxamids in diesem Falle zu geben, denn Oxaläther und Ammoniak zerlegen sich wechselsweise in Alkohol und Oxamid.

Man sieht in der That, wenn man obige Formeln vergleicht, auf welche Weise das Ammoniak hier wirkt, indem es Oxamid bildet

$$C_2\,O_3, C_4\,H_8, H_2\,O + N_2\,H_6 = C_2\,O_2, N_2\,H_4 + C_4\,H_8, H_4\,O_2$$

das heifst: 1 At. Ammoniak, indem es auf 1 At. Oxaläther wirkt, veranlafst die Bildung von 1 At. Oxamid und 1 At. Alkohol.

Ein so einfaches Verhalten machte eine neue Prüfung

Digitized by Google

der Wirkung von trockenem Ammoniakgase unumgänglich nöthig. Während bei der Bildung des Oxamids der Oxaläther 62 p. C. Alkohol liefert, hatten wir in der That nur 31, d. h. nur halb so viel in unseren früheren Versuchen erhalten. Da ein Irrthum dieser Art nicht vorausgesetzt werden darf und die Substanz selbst, die wir damals erhielten, weder das Ansehen noch die Eigenschaften des Oxamids besafs, so schien es mir gewifs zu seyn, dafs Berzelius mit Unrecht die Wirkung des flüssigen und des gasförmigen trockenen Ammoniaks auf den Oxaläther für identisch hält. *)

Der Versuch hat bewiesen, dafs beide Produkte wesentlich von einander verschieden sind.

Oxamethan. Ich liefs Ammoniakgas in eine gewogene Menge reinen Oxaläthers streichen. Nachdem die Substanz fest geworden war, wurde sie erwärmt und man fuhr fort, einen Strom trocknes Ammoniakgas durchstreichen zu lassen. Das Gewicht des festen Rückstandes betrug 76 — 77, während der Aether nur 60 Oxamid geliefert haben würde.

Das feste Produkt wurde der Analyse unterworfen und lieferte genau die nämlichen Resultate, welche wir aus unseren früheren sehr genauen aber indirekten Versuchen erschlossen hatten. Seine Formel ist $C_2\ O_3$, $H_4\ C_2$, $N\ H_3$, das heifst eine neutrale Doppelverbindung von Oxalsäure, öl-

*) Es ist zum wenigsten auffallend, dafs Hr. Dumas aus seiner ersten und so unvollständigen Untersuchung des aus Oxaläther und Ammoniak entstehenden Produktes, einen Vorwurf für Berzelius macht, denn seiner früheren Beschreibung nach war es nichts anderes als Oxamid und keineswegs ein Körper anderer Art: da nun die Eigenschaften des von Bauhof entdeckten Körpers mit dem, welcher von Dumas erhalten worden ist, vollkommen übereinstimmten, so war der Schlufs von Berzelius eine natürliche Folge von Dumas mangelhafter Untersuchung. Wie aus dem Eingange seiner neuen Versuche hervorgeht, hat übrigens Dumas die Meinung von Berzelius vollkommen getheilt. J. L.

Digitized by Google

bildendem Gas und Ammoniak. Das Detail der Analyse läfst darüber nicht den geringsten Zweifel.

Die Substanz war erhalten worden, indem man über Oxaläther in einer tubulirten Retorte trocknes Ammoniakgas streichen liefs und das Produkt, nachdem es fest geworden, herausnahm. Die feste Masse zwischen Fliefspapier gepreſst, war blättrig, perlmutterglänzend und besafs ein fettes Ansehen, so wie wir es in unserer ersten Arbeit beobachtet haben. Sie unterschied sich dadurch gänzlich von Oxamid. Sie war übrigens ganz trocken, als man sie analysirte.

0,500 lieferten 0,722 Kohlensäure und 0,267 Wasser
0,300 gaben bei 10° u. 0,76 metr. 32 C. C. feuchtes Stickgas.

Diese Resultate geben folgende Zusammensetzung:

Kohlenstoff	39,95
Wasserstoff	5,92
Stickstoff	12,88
Sauerstoff	41,25
	100

Die Formel $C_2 O_3$, $H_4 . C_2$, $N H_3$ würde geben:

4 C	=	306,2	41,4
7 H	=	43,7	5,9
N	=	88,5	11,9
3 O	=	300,0	40,8
		738,4	100

Der wiewohl sehr kleine Unterschied der Analyse von der Theorie deutet auf etwas Oxamid, welches dem analysirten Produkte beigemischt gewesen ist. Ohne Zweifel kommt dieser Irrthum daher, dafs wir nur 7 — 8 Grammen Aether mit trocknem Ammoniakgas behandelt hatten, während wir in unseren früheren Versuchen 25 Grm. anwendeten. Man sieht leicht, dafs wenn die verlängerte Wirkung des Ammoniaks Oxamid hervorbringen kann, man sich vor dieser Irr-

Digitized by Google

thumsquelle weit leichter durch Anwendung gröfserer Massen schützen kann, als wenn man kleine Mengen Aether nimmt.

Ich habe deshalb diesen Versuch mehr im Grofsen wiederholt; es wurden 30 Grammen mit Ammoniakgas behandelt und von der Oberfläche des entstandenen Produktes diejenige Portion entfernt, welche die direkte Wirkung des Gases erfahren hatte.

Ich löste sodann die Substanz in der möglichst kleinsten Menge kochendem Alkohol auf und liefs sie nach dem Filtriren durch Abkühlen krystallisiren. Durch diese Behandlung wurde noch etwas Oxamid abgeschieden und ich erhielt das Oxamethan in schönen Blättern, welche von der Flüssigkeit befreit, ein seidenartiges perlmutterglänzendes Ansehen besafsen.

0,600 gereinigtes Oxamethan gaben 0,750 Kohlensäure und 0,273 Wasser.

0,500 — lieferten bei 13° und 0,769 $^{metr.}$ 49 $^{c.c.}$ feuchtes Stickgas.

Man erhält in 100 Theilen:

Kohlenstoff	41,50
Wasserstoff	6,06
Stickstoff	11,81
Sauerstoff	40,63 *)
	100

*) Diese Analyse ist unrichtig berechnet, wenn kein Irrthum in der Gewichtsmenge der Substanz vorausgesetzt wird und ist sie umgekehrt richtig, so mufs ein Druck- oder ein anderer Fehler in der Angabe von letzterem liegen.

Wenn von 0,600 Substanz 0,750 Kohlensäure und 0,273 Wasser erhalten werden, so besteht sie in 100 Theilen aus:

Kohlenstoff	34,56
Wasserstoff	5,36
Stickstoff	11,81
Sauerstoff	48,27
	100

Digitized by

Die Uebereinstimmung dieser Analyse mit der Theorie rechtfertigt unsere früheren Analysen vollkommen; sie zeigt, dafs das Oxamethan ein Körper eigner Art ist und wohl verdient, zum Gegenstande einer genaueren Untersuchung genommen zu werden.

Das Oxamethan ist unterhalb 100° schmelzbar, aber es verflüchtigt sich erst über 220°. Die sublimirte Substanz krystallisirt in schönen strahlenförmigen Blättern. Alkohol löst es ohne Veränderung auf. Dies ist nicht mit kochendem Wasser der Fall, denn es wird sehr sauer und ich vermuthe, dafs sich hierbei Alkohol und doppeltoxalsaures Ammoniak bildet.

Das Oxamethan unterscheidet sich demnach in jeder Hinsicht von dem Oxamid und besitzt im Gegentheil viele Aehnlichkeit mit dem Urethan.

Oxamid. Nachdem diese Thatsachen festgestellt waren, behandelte ich denselben Aether mit flüssigem Ammoniak im Ueberschusse; ich erhielt auf diese Weise ganz reines Oxamid.

Gieſst man in der That flüssiges koncentrirtes Ammoniak im Ueberschusse auf reinen Oxaläther, so trübt er sich sogleich. Wenn man den Aether durch Schütteln vertheilt, so sieht man bald die Tröpfchen als weifse Massen fest werden, welche ihre Kugelform beibehalten. Nach einigen Stunden wurde das Produkt auf ein Filter geworfen und mit heifsem destillirtem Wasser gewaschen. Dieses Produkt gab bei der Analyse die folgenden Resultate:

0,377 lieferten 0,384 Kohlensäure und 0,168 Wasser;

0,200 dt. gaben bei 9° und 0,758 $^{metr.}$ 52 $^{C.C.}$ Stickgas; in 100 Theilen:

Sonderbarer Weise entspricht letztere Zusammensetzung genau einer Verbindung von 2 At. Oxalsäure, 2 At. Ammoniak mit $C_2 H_5$ = einem halben At. von dem Radikal des Aethers.

J. L.

Digitized by Google

Kohlenstoff	28,2
Wasserstoff	4,8
Stickstoff	31,8
Sauerstoff	35,8

Das Oxamid ist in seiner Zusammensetzung mit dieser identisch, es enthält:

2 C	153	27,6
4 H	25	4,5
2 N	177	31,8
2 O	200	36,1
		100

Man kann nun aus diesen unzweifelhaften Thatsachen schliefsen, dafs das Ammoniak zuerst eine Doppelverbindung von Oxalsäure, Kohlenwasserstoff und Ammoniak bildet, indem alles Wasser mit der andern Hälfte Kohlenwasserstoff als Alkohol weggeht.

Die andere Hälfte des Kohlenwasserstoffs kann nur dann Alkohol bilden, wenn sie Wasser aufnimmt, so dafs wenn man, wie Hr. Liebig, einen Ueberschufs von Ammoniak anwendet, der Sauerstoff der Oxalsäure und ein Theil des Ammoniaks das zur Alkoholbildung nöthige Wasser bilden. Diese Thatsache ist um so merkwürdiger, da diese so wenig vorhergesehene Wasserbildung bei Gegenwart von schon gebildetem und im Ueberschufs vorhandenem Wasser vor sich geht.

Das von mir und Boullay früher beobachtete Oxamethan ist ein Produkt, dessen Existenz die Aethertheorie, die wir gegeben haben, aufs kräftigste unterstützt. Herr Berzelius hat kürzlich, von unseren Analysen ausgehend, eine Theorie vorgeschlagen, die wir angegeben hatten*), aber er

*) Um die wahre Idee, wie Hr. Dumas sich seinen Landsleuten darstellt, wiederzugeben, lassen wir diesen Satz nach dem französischen Originale folgen. »Mr. Berzelius a proposé récemment, en portant de nos analyses, *une theorie que nous avions indiqué*«?!

Digitized by Google

hat diese Verbindung aus dem Kreise derselben lassen müssen, indem sie sich mit den Ansichten, die er entwickelt hat, nicht vereinigen liefs. Da dieser Körper bei der Analyse genau die Zahlen gibt, die wir angegeben haben, so ist man gezwungen, ihm in der Reihe der Verbindungen eine Stelle zu geben, welche die Aethertheorie umfafst. Jedoch ist unsere alte Theorie nicht die einzige, welche die bekannten Thatsachen erklärt. Man kann in der That dieses sonderbare Produkt als eine Verbindung von gleichen Atomgewichten Oxaläther und Oxamid betrachten. Seine Formel ist auch dieser Ansicht vollkommen entsprechend. In der That hat man $C_4\ O_6, H_8\ C_4, N_2\ H_6 = C_2\ O_3, H_8\ C_4, H_2\ O + C_2\ O_2\ N_2\ H_4$.

Vorläufig und bis man über die Natur dieses Körpers im Reinen ist, schlage ich vor, den beiden Substanzen, deren Beschreibung und Untersuchung ich gegeben habe, die Namen *Urethan* und *Oxamethan* zu geben; ich betrachte sie als den Typus einer neuen Familie stickstoffhaltiger Körper. Diese Namen haben, indem sie hinsichtlich der Aethertheorie keine vorgefafste Meinung ausdrücken, zum wenigsten den Vortheil, dafs sie diejenigen Chemiker befriedigen, welche bis jetzt sich weigern, unsere Theorie anzunehmen.

Ein Wort wird den wahren Sinn dieser Formeln verständlich machen. Sie lassen sich auf folgende Weise darstellen:

Oxamethan $\begin{cases} C_2\ O_3 + H_8\ C_4 + H_2\ O & \text{Oxaläther} \\ C_2\ O_2\ N_2\ H_4 & \text{Oxamid} \end{cases}$

Urethan $\begin{cases} C\ O_2, H_8\ C_4, H_2\ O & \text{Kohlensäureäther} \\ C\ O\ N_2\ H_4 & \text{Harnstoff} \end{cases}$

Es ist klar, dafs wenn man $H_2\ O$ in das zweite Glied bringt, man wasserfreie Salze von Kohlenwasserstoff und Ammoniak erhält.

Hr. Berzelius wird in diesen Formeln eine Bestätigung der Rolle sehen, die er dem Aether als Oxyd zuschreibt.

Was mich betrifft, so sehe ich darin eine Bestätigung der in unserer älteren Abhandlung gegebenen Regel, welche ich vorhersehen mufste.

Diese Aetherarten waren, indem sie stets Wasser enthalten müssen, als wasserfreie Oxalsäuren und kohlensaure Verbindungen mit Kohlenwasserstoff unmögliche Zusammensezzungen. *)

Man wird in einer folgenden Abhandlung die Fortsetzung meiner Versuche finden, die ich übernommen habe, um die Konstitution des Aethers und Alkohols ins Licht zu stellen.

Ueber Mesit (Essiggeist) und Holzgeist

von

Dr. C. Reichenbach.

(Ausz. aus Schweigg.-Seid. Journal Bd. IX Heft 4 und 5.)

Mesit (Essiggeist).

Hr. Reichenbach hatte bei seinen mancherlei Arbeiten mit empyreumatischen Stoffen öfters Gelegenheit, Erscheinungen wahrzunehmen, die sich, was die leicht flüchtigeren Bestandtheile derselben anlangt, nicht alle aus dem Daseyn des Eupions allein erklären liefsen, sondern mit vieler Wahrscheinlichkeit auf die Coëxistenz eines zweiten sehr flüchtigen Körpers hindeuteten, von welchem man noch keine Kenntnisse besitze. Er unterwarf in dieser Beziehung 600 Kilogrammen Buchenholztheer in einer geräumigen eisernen Blase

*) Versuche über das Verhalten des Oxamethans werden bestimmter als alle theoretischen Spekulationen entscheiden, zu welcher Klasse von Verbindungen er gehört; selbst nach dem was Herr Dumas darüber sagt, erleidet die Aethertheorie nach Berzelius keine Aenderung. J. L.

Digitized by Google

der Destillation bei möglichst gelinder Wärme; es ging anfangs ein sehr leichtes blafsgelbes Oel über, dem später eine sehr saure wässrige Flüssigkeit folgte, die sich zuweilen, je nachdam die Temperatur höher oder geringer war, mit einander vereinigten und wieder trennten. Als das Destillat gegen 20 Liter betragen mochte, wurde es zur Neutralisation der freien Säure mit trocknem kohlensauren Kali vermischt, wozu eine unerwartet grofse Quantität erforderlich war und wodurch noch eine beträchtliche Menge Oel aus der wässrigen Flüssigkeit ausgeschieden wurde. Die gesammte Masse wurde im Wasserbade destillirt, bis keine ölige Flüssigkeit mehr überging; sie erschien jetzt blafsgelb, klar, roch geistig, hinterliefs zwischen den Händen gerieben, einen etwas unangenehmen Nachgeruch und war nicht mehr sauer; die mit übergegangene wässrige Flüssigkeit davon getrennt, und um Beimischungen von Kreosot, Picamar, dem gelbfärbenden Principe und das noch beigemengte Wasser abzuscheiden, wurde sie mit überschüssigem zerfallenem Kalk vermischt und wieder im Wasserbade destillirt. Das Oel war jetzt farblos und roch reiner und geistiger. Nahm es an der Luft nach einigen Tagen eine gelbliche Farbe an, so wurde es nochmals über Kalk destillirt, wo es sodann farblos blieb. Um das Eupion abzuscheiden, schüttelte man die Flüssigkeit mit dem 15fachen Wasser tüchtig durch einander; der gröfsere Theil löste sich darin auf, der geringere schied sich ab und schwamm oben auf, er bestand aus Eupion und einem andern bis jetzt noch unbekannten Principe. Die wässrige Flüssigkeit destillirte man bei gelinder Wärme im Wasserbade, bis dieses ins Sieden kam und behandelte das Destillat, um es von einem etwaigen Gehalte an Holzgeist, Alkohol und Wasser zu befreien, so lange mit Chlorcalcium, bis dieses nicht mehr feucht wurde und destillirte es zuletzt noch im Wasserbade über Chlorcalcium ab.

Digitized by Google

Die Flüssigkeit, auf diesem Wege gewonnen, zeigte sich zwar an Flüchtigkeit, Flüssigkeit, ätherisch geistigem Verhalten dem Eupion nahe stehend, in ihren chemischen Eigenschaften aber von demselben grundverschieden und rechtfertigte die Vermuthung, dafs neben dem Eupion noch ein zweites feines geistiges Princip in dem Theer vorhanden seyn müsse, auf das vollständigste. Herr Reichenbach nennt dasselbe *Mesit*, von μεσιτης, der Vermittler. *)

Der Mesit zeigt folgende Eigenschaften. Er ist farblos, irisirt im Glase nicht, riecht gewürzhaft und angenehm geistig, etwas stickend, wenn man einige starke frische Züge eingeathmet hat, schmeckt etwas brennend, was schnell spurlos verschwindet, und fühlt sich nicht fett an, sondern kühlt die Finger, wenn man sie, damit benetzt, der Luft aussetzt. Er ist dünnflüssig wie Aether, überaus leichtflüchtig, etwa wie Alkohol, siedet bei 62° C. und hat ein spec. Gewicht von 0,805 bei 18° C. Bei Annäherung einer Flamme entzündet er sich rasch auf seiner ganzen Oberfläche und brennt mit weifsgelber, hell leuchtender Flamme, die unten etwas weniges bläulich ist, ohne allen Rufsrauch und ohne eine Spur im Gefäfse zu hinterlassen. Im Alkohol und Aether ist er in allen Verhältnissen löslich; 2 Theile Wasser lösen einen Theil Mesit und 2 Th. Mesit einen Theil Wasser auf. Alkalien verbinden sich nicht mit ihm und verändern

*) Hr. Reichenbach hält die Benennung Mesit, welcher nach seiner Ansicht identisch mit Essiggeist ist, für passender, weil er als Produkt der trocknen Destillation aller organischer Körper auftrete und mit Essig weiter nichts gemein habe, als dafs er zufällig zuerst aus essigsauren Salzen dargestellt worden; seine Eigenschaften, welche ihm bis auf einen gewissen Grad eine Stelle zwischen dem Aether und Alkohol ertheilten, so wie sein Vorkommen in den Empyreumaten, wodurch die Verbindung mehrerer für sich nicht vereinbarer Stoffe bedingt werde, gäben demselben mit Recht den Namen eines Vermittlers.

Digitized by Google

ihn auf keine Weise. Koncentrirte Schwefelsäure mischt sich mit ihm sogleich unter so heftiger Erhitzung, dafs er plötzlich ins Kochen geräth; er wird dabei braun, zersetzt, jedoch kein Aether gebildet. Kaltes Chlorgas durch Mesit geleitet, erwärmt ihn mäfsig und wird begierig und in grofser Menge verschluckt. Er verliert dabei weder an Durchsichtigkeit noch Farblosigkeit, bildet aber von unten auf Schlieren, an denen man erkennt, dafs eine Mischung von anderem Durchsichtigkeitsgrade sich bildet. Diese Chlorverbindung löst sich in Wasser nicht wieder auf, riecht im ersten Augenblicke anscheinend nur schwach, wirkt jedoch bald so heftig auf die Sinne, dafs es fast unerträglich wird und die Augen unter fliefsenden Thränen einen lange andauernden Schmerz erleiden. Endlich löst der Mesit, wie schon aus seiner Bereitungsart hervorgeht, Chlorcalcium nicht auf. Aus der Vergleichung dieser Eigenschaften mit denen des Essiggeistes nach älteren und neueren Angaben, besonders aber nach der, welche Liebig darüber in den Annalen der Pharmacie B. I Heft 2 S. 226, bekannt gemacht, schliefst Herr Reichenbach, dafs beide wohl identisch seyen und sich hinsichtlich des specifischen Gewichts, der Siedhitze und Löslichkeit in Wasser nur wenig unterschieden. Er bereitete sich deshalb, um ihre Identität noch weiter zu verfolgen, ächten gewöhnlichen Essiggeist aus Bleizucker, nach Liebigs Angabe, der ein spec. Gewicht von 0,80 besafs, bei 75° Cels. zum Sieden kam und sich in allen Verhältnissen mit Wasser mischte, und stellte damit so wie mit dem Mesit eine Reihe Parallelversuche an, wozu er Auflösungen in 10 Theilen Wasser anwendete und von denen er je 10 — 20 Tropfen mit einem Tropfen der folgenden Reagentien zusammenbrachte: Kalilauge verdünnter, Kalkwasser, Schwefelsäure, Salpetersäure, Bromsäure, Jodsäure, Salzsäure, Hydrobromsäure, Hydriodsäure, Kieselfluorsäure, schwefels. Eisen-

Digitized by Google

oxyds, salpeters. Silbers, salpeters. Quecksilberoxyduls, salpeters. Bleis, salzs. Golds, salzs. Platins, salzs. Quecksilbers, zwiechromsauren Kalis, essigs. Silbers, essigs. Quecksilbers, essigs. Kupfers, essigs. Eisens, essigs. Zinks, basisch essigs. Bleis. Alle diese Vereinigungen blieben innerhalb 24 Stunden beiderseits klar und ohne alle sichtbare Wirkung auf einander; dagegen reagirten folgende und zwar in beiden Lösungen ganz gleich: Schwefelsäure, in gröfserer Menge zugetropft, bewirkte langsam schwache Bräunung. Mangansäure wurde zersetzt und schied braune Flocken aus. Bromwasser wurde augenblicklich entfärbt. Jodwasser wurde langsam entfärbt. Bleizucker und Zinnsalz bildeten nur sehr schwache weifse Trübungen. Schwefels. Kupferoxydammoniak lieferte bläulich weifsen Niederschlag. Stark koncentrirte Kalilauge, reichlich zugegossen, trieb Mesit und Essiggeist aus dem Wasser aus, so dafs es obenauf schwamm, was durch Chlorcalcium und Glaubersalz nicht zu bewirken war.

So weit die Wasserlösungen beider Substanzen. Nun prüfte Herr Reichenbach auf gleiche Weise den reinen wasserfreien Mesit und den absoluten Essiggeist.

Den Sonnenstrahlen in verschlossenen halbgefüllten Flaschen Monate lang ausgesetzt, änderten sie sich nicht. Das völlig gleiche Verhalten gegen Chlor ist schon oben angegeben. Brom lösen sie rasch mit Erhitzung auf; die Mischung entfärbt sich darauf. Jod wird reichlich aufgelöst. Schwefel wird kalt aufgelöst, warm mehr. Phosphor ebenfalls. Die Mischung leuchtet nicht. Selen bleibt unangegriffen. Jodkohlenstoff wird viel und schnell aufgelöst. Kalium wird unter Blasenentwicklung rasch oxydirt, die Flüssigkeiten werden gelb und Kali scheidet sich aus. Weder Kalihydsat noch koncentrirte Kalilaugen, kalt wie warm, äufsern Einwirkung. Verdünnte Kalilaugen und Ammoniakflüssigkeit mischen sich damit, wie Wasser, in jedem Verhältnisse. Schwefelsäure

Digitized by Google

von 1,850 verbindet sich damit unter heftiger Erhitzung und Bräunung in jedem Verhältnisse. Die Mischung bleibt aber klar und verdünnt man sie mit Wasser, so trübt sie sich mit verschiedener Färbung, je nachdem man die Mischung verschieden proportionirt hatte, und scheidet während der Klärung theils unzersetzte, theils durch Zersetzung veränderte Oele aus, die nicht weiter untersucht wurden. Sie haben theils den bekannten Erdbeergeruch, theils den des gerösteten Kaffees. Salpetersäure von 1,450 mischt sich mit ihnen einen Augenblick ganz klar und ruhig, bald aber geräth die Mischung in das heftigste Aufkochen und Umherspritzen unter Erhitzung und rothen Dämpfen. Mangansäure wird sogleich gebräunt. Quecksilberoxyd hingegen verträgt damit Siedhitze ohne Gegenwirkung. Rauchende Salzsäure mischt sich unter Selbsterwärmung klar und in jedem Verhältnisse mit ihnen. Ebenso, doch ohne merkliche Einwirkung Essigsäure von 1,070, Kleesäure von 1,020, Citronensäure von 1,300, Weinsäure von 1,160 Insbesondere werden krystallisirte Säuren gern und meistens schon kalt aufgelöst, namentlich: Kohlenstickstoff-, Benzoe-, Gallus-, Klee-, Citronen-, Wein-, Bernstein-, Traubensäure und Borsäure mit Hülfe von Wärme. Dagegen werden nicht merkbar angegriffen: Molybdän-, Antimon- antimonige, Tellur- und Aepfelsäure. Eine Anzahl krystallisirter Salze wird von beiden gleich aufgelöst, namentlich salpetersaures Silber, wenig, aber ohne Reduction, salpeters. Uran, sehr reichlich, kohlenstickstoffsaures Kali ungleich weniger; zwiemangans. Kali, Zersetzung folgt; Chlorgoldnatrium rasch, schwefelblausaures Kali u. s. w. Andere trockne oder krystallisirte Salze werden von keinem von beiden gelöst, z. B. essigsaures Quecksilber, essigs. Silber, salzs. Kalk, vanadsaur. Ammoniak. Einige im Wasser gelöste Salze zeigen bei beiden folgendes Verhalten, wenn ein Tropfen ihrer Lösung in 20 Tropfen von jener

fällt: salpeters. Silber wird reichlich ohne Reduction aufgenommen, salzs. Gold und salzs. Quecksilber ebenso, schwefelsaur. Eisenoxyd löst sich ohne Reaction. Bleizucker wird seines Wassers beraubt und wasserlos gefällt; ein Gleiches geschieht mit zwiechromsaurem Kali. Setzt man beiden etwas Wasser zu, so werden die Niederschläge sogleich aufgelöst und in die Mischung wieder aufgenommen. Die Pflanzenalkaloide zeigen schwache Verwandschaft; es wird zwar Atropin gelöst, dagegen Strychnin selbst im Sieden kaum angegriffen. Eben so wenig Stoffe wie Salicin u. Picrotoxin. Mastix wird kalt schnell gelöst. Kampfer und Naphthalin sehr rasch. Terpentinöl, Eupion, Kohlensulphurid, Kreosot, Picamar, Olivenöl, Mandelöl in jedem Verhältnisse. Ein sehr geringer Wasserzusatz, der kaum Ein Hunderttheil beträgt, schlägt beide letztere sogleich nieder, oder enthalten die geistigen Flüssigkeiten nur eine geringe Menge Wasser, so wird das fette Oel nicht gelöst. Paraffin wird reichlich kalt gelöst; Cholesterin ebenfalls; Kohlwachs und Bienenwachs sehr langsam. Cautschuc wird in 24 Stunden kaum etwas verdickt, aber auch im Sieden nicht geschwellt, viel weniger aufgelöst.

Im Allgemeinen leuchtet eine Abneigung gegen alle alkalische Stoffe, umgekehrt eine Anneigung zu allen sauren hervor, so dafs also der Mesit ähnlich dem Alkohol ein etwas basisches Verhalten bezeigt.

Zuletzt verdient noch bemerkt zu werden die Wirkung beider Flüssigkeiten auf die Haut. Bringt man etwas davon ins Innere der Hand, so zeigt sich nach dem Trocknen in allen Ritzen und Falten derselben eine dörre weifse Färbung, ähnlich der, wenn feiner weifser Sand in die Fugen eingerieben worden.

Nach diesen Versuchen hält H. Reichenaach beide Körper für einerlei und glaubt, dafs die Verschiedenheit des

Digitized by Google

specifischen Gewichts und der Siedhitze, welche zwischen seinem und Liebigs Präparat obwaltet, ihren Grund nur in den geringen Unterschieden der Reinheit, nicht aber in der Verschiedenheit des Stoffes selbst, haben könne und räumt zugleich Liebigs Präparate den Vorzug ein, da er das seinige aus Theer dargestellt habe, wo es vielleicht mit etwa einem Procent einer andern noch unbekannten öligen Flüssigkeit vermischt seyn könne, welche eine grofse Rolle unter den Empyreumaten spiele und mit dessen Studium er noch beschäftigt sey.

Herr Reichenbach schliefst ferner aus seiner Untersuchung, dafs der Mesit oder Essiggeist nicht blos ein Zersetzungsprodukt essigsaurer Salze sey, sondern bei der trocknen Destillation *aller* organischen Körper erhalten werden könne. Er hat in dieser Hinsicht den Steinkohlentheer und Thiertheer untersucht und vorzüglich in letzterem eine besonders reichliche Menge vorgefunden. Um sich von der Gegenwart des Mesits zu überzeugen, darf man letztere nur aus dem Wasserbade destilliren und die öligen Vorläufe mit starker Schwefelsäure vermischen; das Eupion wird abgeschieden und der Mesit kommt unter heftiger Erhitzung und Bräunung gewöhnlich ins Kochen.

Ueber den Holzgeist.

Ueber die Verhältnisse zwischen Alkohol, Holzgeist, Mesit (Essiggeist) und Wasser besitzt man eine Reihe sehr sorgfältiger Untersuchungen von Chenevix, Taylor, Derosne, Trommsdorff, Vauquelin, Macaire u. Marcet, Doebereiner, Colin, L. Gmelin, Mateucci, Liebig. Dennoch scheint Hr. Reichenbuch, so vielen darauf verwandten Fleifses ungeachtet, der Gegenstand noch nicht ins Reine gebracht und seine eigenen Arbeiten nöthigen ihn, die darüber herrschend gewordenen Ansichten in Zweifel

Digitized by Google

zu ziehen, namentlich aber die relative Einfachheit des Holzgeistes aufs Neue in Frage zu stellen.

Von den mancherlei Vorschriften, die man zur Darstellung des Letzteren besitzt, sind die von Herrn Leopold Gmelin und von Hrn. Liebig die neuesten, in denen alle ältere Erfahrungen benutzt sind. Herr Reichenbach vergleicht in dem Folgenden, mit Uebergehung aller anderen, nur diese beiden mit den Thatsachen, welche ihm seine eigenen Versuche ergaben.

Die Darstellung des Holzgeistes, sagt er, gibt Herr L. Gmelin in seinem Handbuche der Chemie, B. II S. 345, auf folgende Weise an, nach welcher er ihn selbst gemeinschaftlich mit Hr. Bachmann bereitet hat.

»Bei der Rectifikation des Holzessigs«, sagt er, »geht anfangs Holzgeist mit Wasser, brenzlichem Oel und nur wenig Essigsäure über. Man scheidet mechanisch das aufschwimmende brenzliche Oel vom geistigen Destillate, destillirt letzteres so lange noch Geistiges übergeht, vermischt dieses mit gleichviel Wasser, trennt das hierdurch ausgeschiedene Oel mechanisch, zieht es theilweise über Kalkmilch ab, wobei das zuerst Uebergehende noch so reichhaltig an Oel ist, dafs sich dieses durch Wasser scheiden und mechanisch trennen läfst, wiederholt noch einmal diese Destillation über Kalkmilch, destillirt hierauf wiederholt über kleine Mengen von Chlorkalk, um den Rest des brenzlichen Oels gröfstentheils zu zerstören und entwässert endlich den Geist durch mehrmaliges Abziehen über Chlorcalcium. Eine Spur brenzlichen Oels gibt sich selbst in diesem Geiste noch durch den Geruch zu erkennen. — Im Grofsen reinigt man denselben durch Destilliren mit nicht zu viel Vitriolöl, welches das brenzliche Oel verharzt.«

Die um mehrere Jahre neuere Bereitungsart von Herrn Liebig ist von ihm ganz kürzlich in den Annalen der

Digitized by Google

Pharmacie, B. V S. 32, mit folgenden Worten beschrieben:

»Bei der Destillation des Holzessigs erhält man dieses merkwürdige und dem Weingeist so ähnliche Produkt sehr unrein, gefärbt durch eine pechartige Materie und mit einem empyreumatischen Oele gemischt, welches noch flüchtiger ist als der Holzgeist selbst, und von dem es nach den bekannten Methoden wohl noch nie vollkommen getrennt worden ist. Die Scheidung dieses farblosen enpyreumatischen Oels von dem Holzgeist gelingt hingegen leicht, wenn man ihn zuerst rectificirt und das Destillat alsdann mit Chlorcalcium sättigt. Der Holzgeist löst nämlich, wie der Weingeist, eine bedeutende Menge Chlorcalcium auf und das brenzliche Oel wird hierbei abgeschieden und sammelt sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit, von der es leicht abgenommen werden kann. Wenn man zuletzt den Rückstand im Wasserbade destillirt, mit der Vorsicht, dafs die erste Portion für sich gesammelt wird, so erhält man in dem was nachher übergeht, reinen Holzgeist, den man durch fortgesétzte Rectificationen über frisches Chlorcalcium bis sein Siedpunkt konstant ist, von allem Wasser befreit. Der so bereitete Holzgeist ist von beifsendem pfefferartigem Geschmack: siedet bei 60° Cels., wiegt 0,804, brennt mit wenig leuchtender blauer Flamme und besteht aus:

Kohlenstoff	54,75
Wasserstoff	11,11
Sauerstoff	34,14
	100 «

So weit Hr. Liebig. Als diese Arbeiten gemacht wurden, kannte man die Zusammensetzung der Empyreumata noch wenig und hatte namentlich noch keine Ahnung von der Gegenwart des Mesits oder Essiggeistes in ihrer Mitte. Seit nun sowohl diese als auch Kreosot und Picamar nach ihren Verwandschaften bekannt geworden sind, so ist man in

Digitized by Google

den Stand gesetzt, in die Hergänge der obigen Operationen deutlichere Einsicht zu gewinnen.

Vor allem kommt hier in Betracht, dafs der Mesit in jedem Verhältnisse in Wasser löslich ist. Die unmittelbare Folge davon ist, dafs er nicht blos im Theere sich findet, sondern in dem gleichzeitig mit ihm entstandenen Holzessig, neben dem Kreosot, in ansehnlicher Menge vorhanden ist. Destillirt man nun den Holzessig für sich und fängt die Vorläufe auf, so erhält man in denselben zunächst den gröfsten Theil des Mesitgehaltes vom Holzessig, theils in Form von blassem Oel, theils aber die angegebene geistige wässrige Flüssigkeit bildend, die den Holzgeist enthalten soll. »Destillirt man dann« mit Herrn Gmelin, »diese Flüssigkeit so lange noch Geistiges übergeht«, so hat man den noch unreinen Mesit etwas koncentrirt. »Vermischt man dies mit gleich viel Wasser«, so löst sich der gröfste Theil davon darin auf; ein unreiner Rest bleibt unaufgelöst, der sich als ausgeschiedenes Oel mechanisch trennen läfst. Die Fortsetzung dieser Scheidung durch Wasserlösungen kann nichts Anderes bewirken, als eine stete Auflösung des Mesits in Wasser, Reinigung und Koncentration desselben. Dasselbe bewirkt die Destillation über Kalkmilch, die wohl den gelbfärbenden Stoff nebst Kreosot, Picamar zurück, nicht aber den Mesit aufhält, so wie dann die darauf vorgeschriebenen Rectificationen über Chlorcalcium, die nur den Wassergehalt entfernen können, den Mesit aber um so viel gereinigter liefern müssen. Die noch dazwischen liegende Behandlung mit kleinen Mengen von Chlorkalk werden dazu wohl beitragen, einige kleine Theile beigemengter anderer empyreumatischer Substanzen, was auch damit beabsichtigt wird, zu zerstören, namentlich ein darin befindliches leicht oxydables Princip, dessen ich schon bei andern Gelegenheiten Erwähnung gethan, nicht aber den Mesit, der den Hauptbestandtheil in

Digitized by Google

der Mischung ausmacht, zu zersetzen. Das Endergebnifs dieser Arbeit mufs also nothwendig seyn, dafs das erzeugte Präparat eine vorwaltende Menge Mesit enthält, und folglich nicht ein einfacher näherer Grundstoff seyn kann, wie wir uns einen solchen unter der Bezeichnung »Holzgeist« denken, wie denn auch Hrn. Gmelin, schon nach dem damaligen Stande unserer Kenntnisse über die Empyreumata, die Beobachtung nicht entgangen ist, dafs an diesem Holzgeist ein Rückhalt von brenzlichem Oel schon durch den Geruch zu erkennen sey. Nach den Erklärungen aber, die uns jetzt über die Sache zu Gebote stehen, ersehen wir, dafs dieser Rückhalt wohl den vorwaltenden Bestandtheil des Erzeugnisses ausmachen mufste.

Die Methode von Hrn. Liebig geht einen andern Gang. Er erkennt an, dafs die vor ihm vorgeschlagenen Wege einen reinen Holzgeist nicht liefern konnten, und stützt dann seine eigene Scheidungsweise hauptsächlich auf die Lösungsfähigkeit des Holzgeistes in Chlorcalcium, welche dem Mesit fehlt. Sie fehlt ihm allerdings direkt, nicht aber indirekt. Denn wenn aufser dem Wasser noch Alkohol in Complication ist, der sich auch in Chlorcalcium löst, so geht allerdings der Mesit in die gemeinschaftliche Verbindung mit ein und um so williger und reichlicher, je gröfser das Verhältnifs des die Verbindung vermittelnden Alkohols dabei ist. Nun hat freilich noch Niemand die Gegenwart des Alkohols im Holzessig in Anspruch genommen: ich glaube aber, dafs es nicht schwer seyn wird, dasselbe darzuthun. — Da die Verkohlung sehr viel Zwiekohlenstoff liefert, so liegt schon die Möglichkeit nicht sehr fern, dafs Alkohol ein unmittelbares Produkt der trocknen Destillation seyn könnte; hierauf will ich jedoch keine Rücksicht nehmen und mich an näher gelegene Thatsachen halten. Man weifs nämlich aus genugsamer Erfahrung, dafs im lebenden Holze, besonders im Win-

Digitized

ter und Frühjahre viel gährungsfähiger Zuckerstoff vorhanden ist. Am auffallendsten ist dies beim Ahorn und der Birke. Die Hölzer, die man zur Verkohlung verwendet, werden aber alle im Winter und Frühjahre geschlagen und dann mit ihrem Gehalt an süfsem Saft aufgeklaftert. Es kann nicht fehlen, dafs der darin enthaltene, nicht unbedeutende Zucker eine geistige Gährung eingeht, ungefähr wie dies das frische Heu thut, nachdem es einige Tage aufgehäuft gelegen. Der dabei sich bildende Alkohol mag nun freilich in der Luft verfliegen, sofern er nahe an der Oberfläche der Holzscheite sich befindet, nicht aber ebenso diejenigen Antheile, die tiefer im Holz eingeschlossen sind, und die darum entweder später zur Gährung gelangten, oder die in dem inneren Zellgewebe längere Zeit festgehalten werden. Ich will hiermit nicht gerade eine Behauptung aufstellen, aber Niemand wird verkennen, dafs hierin wenigstens grofse Wahrscheinlichkeiten liegen, und dafs davon die Gegenwart des Alkohols im Holzessig, wenn er darin erwiesen wird, unmittelbar und mit Konsequenz abgeleitet werden kann. Jedermann der mit der Holzverkohlung vertraut ist, weifs, dafs jeder Kohlmeiler, wenn er abgebäht wird, d. h. wenn er in diejenige Wärme zu gelangen anfängt, in welcher das im Holze präexistirende Wasser dampfförmig ausgetrieben wird, einen angenehmen geistigen Geruch von sich gibt, weit verschieden von dem später eintretenden unangenehmen brenzlichen Kohlrauche. Ich glaube dafs dies nichts Anderes ist als der der herankommenden Wärme weichende Alkohol, mit Wasser und etwas Rauch verunreinigt. In höherem Grade und deutlicher ausgesprochen findet dies bei den Kohlöfen statt. Die ersten Merkmale, an denen ein solcher zu erkennen gibt, dafs er warm zu werden beginnt, bestehen in einem, für mein Organ wenigstens, äufserst angenehmen feinen geistigen Geruche, der der eigentlichen Verkohlung

Digitized by Google

lange vorangeht und in einer Zeit eintritt, wo der Ofen noch nicht einmal Wasser von sich gibt, viel weniger empyreumatische Stoffe entwickelt; es kann also dieser Geruch nicht wohl ein Produkt der trocknen Destillation seyn, die noch nicht begonnen, sondern mufs sich nach höchster Wahrscheinlichkeit von einem Educte ableiten, dafs bei geringer Erwärmung schon flüchtig wird und meiner Meinung nach nichts Anderes ist, als der im Holze präexistirende und jetzt ausgetriebene wässrige Alkohol, eine Art Holzlutter. Man könnte nach meinem Dafürhalten sich eher wundern, wenn unter den Destillationsprodukten ein Antheil Alkohol fehlte, als umgekehrt wenn man ihn darin normal vorfindet: denn die Frage müfste sich unmittelbar erheben, was denn aus dem Zuckerstoffe des Holzes und dem bei der unausbleiblichen Gährung desselben entstandenen Alkohol geworden sey, der gerade so entstehen mufste, wie er aus zertretenen Trauben, Obst u. s. w. entsteht? Er wird sich in Essigsäure verwandelt haben, wird man mir vielleicht antworten. Ich will dies theilweise zugeben, aber auch nur theilweise. In der That könnte man davon einen Erklärungsgrund für einen Antheil der vielen Essigsäure ableiten, den die trockne Destillation des Holzes im Gegensatz mit der anderer organischer Substanzen liefert, die meist davon ungleich weniger geben, während sie doch alle andere Grundstoffe, wie Eupion, Mesit, Kreosot, Picamar, Paraffin u. s. w., ohngefähr in ähnlichem Verhältnisse ausgeben. Auch liefse sich bei dieser Annahme begreifen, warum bei langsamer Verkohlung der Erfahrung gemäfs ein an Essigsäure reicherer Holzessig gewonnen wird, als bei rascher Steigerung der Hitze. Die Essigsäure wäre dann nicht durchaus Produkt der trocknen Destillation, sondern zum Theil Educt aus dem Holze, in welchem sie auf solche Weise auch schon vor der Verkohlung vorhanden wäre. Dies kann aber nach meiner Meinung

Digitized by Google

durchaus nur zum Theil der Fall seyn. Jede Kapillarröhre des Holzes bildet für sich ein eigenes abgesondertes Gefäfs. In dem einen findet Vertrocknung statt, während ein anderes tieferes nafs bleibt, so weifs man z. B. dafs dicke eichene Wellen nie, in 100 Jahren nicht, im Innersten ganz trocken werden. In einzelnen mag also, wo Kontact genug mit der Luft stattfand, Essigsäure entstanden seyn, während in andern noch tiefern der Alkohol sich noch erhielt, wieder in andern wohl noch unveränderter Zucker vorhanden war. Ohnehin weifs man, dafs im geschlagenen Holze noch lange hinfort die Lebenskraft wirksam ist, so dafs es in jedem Stamme, ja in jedem Brette, im nächst darauf folgenden Frühjahre noch einmal sich regt, eine Vegetationszuckung macht, noch einmal fortzuwachsen sucht. So lange diese Kraft nicht ganz erstorben ist, können auch die noch feuchten Säfte in der Zersetzung bis zur Essigsäure noch nicht überall fortgeschritten seyn. Theilweise mufs also auch noch Alkohol zugegen seyn, eingeschlossen im Holze, wie der Wein in einem Holzfasse. Entwichen kann unmöglich aller seyn in der kurzen Zeit, die zwischen dem Holzschlagen und dem noch im feuchten Zustande vollzogenen Verkohlen desselben gemeiniglich inne zu liegen pflegt. Ist man also zu erwarten berechtigt, dafs er *dasein mufs*, so kann er sich nirgends anders finden, als gerade nur im Holzessige, mit welchem gemeinschaftlich er sich in den Kühlgefäfsen niederschlägt. Destillirt man nun den Holzessig vorsichtig und fängt die ersten bei geringer Wärme übergehenden Vorläufe für sich auf, so werden sie den Hauptbestandtheilen nach bestehen und bestehen müssen aus Mesit, Alkohol, Wasser, Essigsäure und einigen andern flüchtigen empyreumatischen Substanzen. — Die allgemeine Meinung, dafs der Holzgeist keinen Alkohol enthalte, dem er doch so aufserordentlich ähnlich sich zeigt, stützt sich bekanntlich hauptsächlich auf

Digitized by Google

den Umstand, dafs er mit Schwefelsäure behandelt keinen Aether geliefert hat. Diese Stütze zerliert aber ihre Haltbarkeit, so wie man nunmehr weifs, dafs er Mesit enthält, eine Substanz, welche eine grofse Verwandschaft zur Schwefelsäure hat, die nicht indifferent im Gemische sich verhält, sondern die Schwefelsäure occupirt, Zersetzungen und Verbindungen damit eingeht und in den Procefs der Aetherbildung störend eingreifen mufs. Das Ausbleiben des Aethers ist also nicht mehr räthselhaft und beweist nichts gegen die Gegenwart des Alkohols im Holzgeist. Als ich diese Ansicht bei der Naturforscher-Versammlung zu Breslau entwickelt hatte, kam mir Hr. Dr. Herrmann, der berühmte Entdecker des Cadmiums, mit einer Erfahrung zu Hülfe, die mir sehr erwünscht war. Er hat nämlich Holzgeist, der zuvor mit Kalk, Kohle u. s. w. möglichst gereinigt war, mit Bleizucker und Schwefelsäure behandelt und bei der Destillation ohne Anstand *Essigäther* erhalten, mit dem er dann durch Kali auf bekannte Weise Alkohol darstellte. Dieser Alkohol mufste also unsern jetzigen Kenntnissen nach aus dem Holzgeist entnommen seyn, was mit der Schwefelsäure, ihrer Einwirkung auf den Mesit wegen nicht gelingen konnte, das liefs sich durch wasserfreie Essigsäure, die auf jene nicht wirkt, ohne Anstand bewerkstelligen, und was ich als nothwendig durch Folgerung herausgebracht, hat Herr Herrmann durch Erfahrung bewährt.

Alle diese Gründe und Thatsachen glaube ich für hinreichend halten zu dürfen zur Begründung des Beweises, dafs in dem nach der Methode des H. Liebig dargestellten Holzgeist Alkohol einen wesentlichen Bestandtheil ausmachen müsse. Und steht dies fest, so folgt daraus unmittelbar weiter, dafs er auch einen guten Antheil Mesit enthalte. Denn der Mesit folgt dem Alkohol unmittelbar in die Chlorcalciumlösung.

Sollte hierüber auch irgend ein Zweifel obwalten, so kann er sehr leicht durch folgenden Versuch, den ich für ein sogenanntes Experimentum crucis halte, gehoben werden. Man löse Chlorcalcium in Alkohol bis zur Sättigung auf und tropfe nun Mesit hinzu. Nach den Grundsätzen, die für die Darstellung des Holzgeistes aufgestellt sind, müfste er sich abgesondert halten. Im Gegentheile wird man aber sehen, dafs er ohne allen Anstand aufgenommen wird und in jedem Verhältnisse ganz willig in die Mischung geht. Will man diesem noch Wasser zufügen, so steht auch dessen Aufnahme in jeder Menge kein Hindernifs im Wege, das kein Mesit abscheiden kann.

So folgt also, dafs auch der nach der Methode von Liebig dargestellte Holzgeist kein einfach näherer Grundstoff seyn kann, sondern ein zusammengesetzter Körper ist, und dafs er folglich überhaupt aus dem System gestrichen werden mufs. Zu weiterer Bestätigung dessen habe ich noch einen andern Versuch angestellt, der mehr unmittelbar auf den Nerv der Sache sich richtet. Ich habe in gereinigtem Holzgeist Chlorcalcium bis zur Sättigung aufgelöst und dann Mesit zugetropft. Er wurde ohne allen Anstand reichlich in die Mischung aufgenommen. Hier ist der Holzgeist dem Alkohol des vorigen Versuches substituirt. Die Bereitungs- und Reinigungs-Methode des Holzgeistes und Mesits nach Liebig ruht unmittelbar auf der Grundlage, dafs das Chlorcalcium sich mit Alkohol und Holzgeist, nicht aber mit Mesit verbinde und diesen ausscheide. In beiden letzten Versuchen scheidet es ihn nicht nur nicht aus, sondern nimmt ihn sogar noch auf, und mufs also überall da, wo es als Trennungsmittel angewandt wurde, durchaus unwirksam und irreführend gewesen seyn.

Digitized by Google

Bemerkungen zu der vorstehenden Abhandlung des Herrn Dr. Reichenbach

von der

Redaction.

Es ist ein undankbar und widriges Geschäft, eine wissenschaftliche Arbeit der Kritik zu unterwerfen. Diese Arbeiten werden nicht unternommen des pecuniären Gewinnes wegen, sie geben keinen Anspruch auf Belohnung von Seiten des Staats; es sind uneigennützige Opfer, die einem erhabenen und schönen Ziele, die der Wahrheit gebracht werden. Der einzige und höchste Lohn dafür ist, sich der Wahrheit am meisten genähert zu haben; er liegt allein in der Anerkennung des redlichen Willens, des reinsten Strebens.

Nicht Jedermann fühlt sich zu der Prüfung berufen, wie weit dieser Zweck bei irgend einer Arbeit dieser Art erreicht worden ist: was bei dem Einen als Kleinlichkeitssinn, als Liebe zum Streit, als Neid und Verkleinerungssucht ausgelegt werden könnte, ist bei dem Andern eine übernommene Pflicht, welcher nachzukommen die Ehre der Wissenschaft und das Vertrauen erheischt, was man in ihn gesetzt hat. Ich weifs nun nicht, wem diese Pflicht mehr obliegt als den Redactoren von Zeitschriften, die als Schildwachen ausgestellt sind, um das Gute so wie die Fehler zu signalisiren. Erfüllen sie diesen Beruf als Organe der öffentlichen Meinung nicht, so kann man wohl fragen, aus welchem Grunde sie sich an ihre Spitze stellen; der Abdruck und die Correctur der zugesendeten Abhandlungen kann unmöglich ihre Bestimmung seyn, denn dazu gehört weder Muth noch Selbstverleugnung, noch Kenntnisse oder ausgebreitete Erfahrungen.

Digitized by Google

Man fragt mich nach dem Nutzen dieser herben und rücksichtslosen Kritiken? man sagt mir: ist nicht jedes Handbuch der Richterstuhl dieser Arbeiten? Diese Ansicht ist falsch: die chemische Literatur ist nicht in den Handbüchern, sie ist in den Journalen enthalten; in den ersteren entscheidet die Ansicht eines Individuums und das Urtheil ist ohne Appel, aber die Journale stehen der Vertheidigung sie stehen der Rechtfertigung offen; indem sich hier nothwendig die Ansichten ausgleichen müssen, sind wir dem gemeinschaftlichen Ziele näher gekommen. Wie kann man blind gegen diese Kritiken, wie kann man verblendet über ihren Nutzen seyn. Die deutsche Literatur in der Chemie, dieses in Schmutz und Unrath verkümmerte Kind, der Verachtung aller Einsichtsvollen, der Verachtung des Auslandes preisgegeben, ist in wenigen Jahren durch reine und gesunde Nahrung zu einem Riesen emporgewachsen. In einem Theile des Auslandes, wo die Chemie zu einer Zeit auf der höchsten Stufe stand, ist jetzt die deutsche Literatur der Maasstab des Verdienstes geworden; der Sitz der öffentlichen Meinung ist nicht in diesem Lande, er ist in Deutschland, wohin er gehört. *) In Frankreich, wo noch vor wenigen Jahren die Meisterarbeit zweier Gelehrten, auf welche Deutschland stolz ist, mit den Abgeschmacktheiten einer Schülerarbeit in eine Linie gestellt wurde, würde dies jetzt auch die eifersüchtigste Selbstschätzung nicht zu thun wagen.

*) Er darf in Frankreich nicht seyn, wo die Zulassung einer neuen Thatsache, wo die Anerkennung des Verdienstes von dem Ausspruche einer Coterie abhängig ist; er kann in England nicht seyn, wo wahrhaft wissenschaftlicher Sinn nur in wenigen Individuen gefunden wird; er muſs bei uns seyn, wo die Stellung derer, welche die Wissenschaft pflegen, durch die Vertheilung in so viele Staaten eine absolute gegenseitige Unabhängigkeit bedingt, wo die Gunst des Einen keinen Vortheil, wo die Feindschaft des Andern keinen Schaden bringt.

Digitized by Google

Nicht jedes Auge ist für starkes Licht empfänglich, aber die, welche die Fähigkeit haben zu sehen, werden der Kritik an dieser Veränderung einen Antheil zuerkennen.

Hr. Reichenbach wird wohl überzeugt seyn, dafs die so eben vorausgeschickten Bemerkungen auf seine Arbeiten nicht die mindeste Beziehung haben und dafs es für uns weder einer Entschuldigung noch einer Beschönigung bedarf, wenn wir in dem Folgenden die wissenschaftliche Seite derselben öffentlich besprechen. Wir halten uns zuvörderst an seine neuesten Untersuchungen, durch welche er zu beweisen sucht, dafs eine Verbindung, welche er Mesit nennt, identisch mit dem Essiggeist, und dafs der Holzgeist ein Gemenge von Essiggeist mit Weingeist sey. Ueber die Unrichtigkeit des ersten Schlusses bedarf es keines Raisonnements. Der Essiggeist ist in allen Verhältnissen in Wasser löslich, sein Siedpunkt ist 55,6° C., sein specif. Gewicht ist 0,7921 bei 18°.

Der Mesit ist nicht in allen Verhältnissen im Wasser löslich, im Gegentheil bedarf es *zwei Theilen Wassers, um 1 Theil Mesit aufzunehmen, er siedet bei 62° und hat bei 18° ein spec. Gewicht von 0,805.* Sie sind beide wesentlich verschiedene Körper, selbst wenn, wie Herr Reichenbach gezeigt hat, sie gegen 98 chem. Verbindungen sich gleich verhalten; wir dürften sie selbst dann nicht mit einander verwechseln, wenn die Elementaranalyse lehren würde, dafs sie eine gleiche Zusammensetzung besäfsen; sie wird aber im Gegentheil zeigen, dafs dies nicht der Fall ist.

Hr. Reichenbach sucht ferner zu beweisen, dafs der Holzgeist ein Gemenge von Essiggeist mit Weingeist sey. Eine Vergleichung des Siedpunkts und der Zusammensetzung dieser drei Körper reicht hin, um das Grundlose dieses Schlusses darzuthun:

Weingeist.	Essiggeist.	Holzgeist.	
52,18	62,52	54,753	Kohlenstoff
13,04	10,27	11,111	Wasserstoff
34,78	27,21	34,136	Sauerstoff

Bei einer oberflächlichen Betrachtung der Zusammensetzung dieser drei Körper scheint es nicht möglich zu seyn, dafs ein Gemenge von Essiggeist und Weingeist genau die Zusammensetzung des Holzgeistes haben könne.

Genau den Kohlenstoffgehalt des Holzgeistes würde in der That ein Gemenge von 3 Theilen Weingeist und 1 Th. Essiggeist durch die Elementaranalyse geben; man würde folgende Zahlen erhalten:

Kohlenstoff	54,76
Wasserstoff	12,32
Sauerstoft	33,02

Man sieht hier sogleich, dafs man, um dieses Gemenge in dem Holzgeiste als wahrscheinlich anzunehmen, in der Analyse des letzteren einen Fehler von 1,2 p. c. Verlust in dem Wasserstoffe voraussetzen mufs, einen Fehler, den ich für eine Unmöglichkeit halte. Suchen wir ein Gemenge, worin der Wasserstoff übereinstimmend ist, was bei 2 Theilen Essiggeist mit 1 Theile Weingeist der Fall ist, so gäbe die Analyse:

59,07	Kohlenstoff
11,16	Wasserstoff
29,77	Sauerstoff

Man würde in diesem Falle 5 p. c. Kohlenstoff mehr erhalten. Ich kann mir wohl denken, dafs man einwerfen wird, der Holzgeist enthalte neben Weingeist und Essiggeist noch einen dritten Körper, dem man diese Abweichungen zuzuschreiben habe. Dies wäre ein Einwand, der keine andere Absicht hätte, als eine individuelle Ansicht durch ein selbstgeschaffenes Nichts zu unterstützen; man hat ihn umsonst.

Digitized by Google

Man weifs, dafs weder Holzgeist noch Essiggeist mit Schwefelsäure Aether liefert; ich habe ein Gemenge von 3 Theilen Weingeist mit einem Theile Essiggeist mit seinem doppelten Gewicht Schwefelsäure der Destillation unterworfen und im Anfange Essiggeist, und zuletzt ganz reinen Aether erhalten.

Man weifs ferner, dafs in einem Gemenge von zwei ungleich flüchtigen Flüssigkeiten der Siedpunkt mit der Dauer des Kochens wechselt; der Weingeist siedet bei 80°, der Essiggeist bei 55,2°, der Holzgeist besitzt aber einen constanten Siedpunkt von 60°.

Diese Betrachtungen scheinen mir auf eine entscheidende Weise gegen die Voraussetzung, dafs der Holzgeist ein Gemenge von zwei ungleichen Verbindungen sey, zu sprechen. Wir wollen nun die Grundlagen der Schlüsse des Herrn Reichenbach näher beleuchten.

Derselbe sagt: der Saft von vielen Bäumen enthält im Frühjahr Zucker, dieser Zucker gährt und bildet Weingeist, in dem Innern mancher Holzhaufen trocknet das Holz nicht aus, der darin enthaltene Weingeist wird also eben so wenig wie das Wasser verdunsten, er wird bei der trocknen Destillation erhalten werden. Wir wollen zugeben, dafs das Holz im Frühjahre, wenn es im Safte steht und nicht im Herbste und Winter gehauen wird, wir wollen ferner zugeben, dafs zur Darstellung von Holzessig nicht mit Sorgfalt ganz trocknes Holz, sondern grünes gewählt wird, dafs ferner der Weingeist in diesem porösen Körper, während er dem Sauerstoff der Luft im Verhältnifs zu seiner Masse eine unendlich grofse Oberfläche darbietet, sich nicht in Essig verwandelt. Warum hat Herr Reichenbach, was ihm durch die Einrichtung, welche ihm zu Gebote steht, so leicht ist, nicht ein oder ½ Klafter Holz mit Wasser der Destillation unterworfen: wenn er alsdann auf diese 40 Centner nur

einen einzigen Gran Weingeist erhalten hätte, so würde jeder sagen müssen, Hr. Reichenbach ist von einer wohlbegründeten Thatsache ausgegangen; er hat es nicht gethan, weil er die positive Ueberzeugung hegte, dafs auf diesem Wege kein Weingeist erhalten werden kann.

Herrn Reichenbach die Gegenwart des Weingeistes in dem Holzgeiste zugegeben, schliefst er ferner aus dem Verhalten des Essiggeistes zu einer Auflösung von Chlorcalcium in Weingeist, dafs man, obgleich Essiggeist im reinen Zustande kein Chlorcalcium aufzulösen im Stande ist, diese Körper einmal gemengt, durch dieses Mittel nicht trennen könne. Obgleich sich schlechterdings nicht begreifen läfst, dafs der Holzgeist ein Gemenge von Weingeist mit Essiggeist deshalb seyn soll, weil eine Auflösung von Chlorcalcium und Weingeist Essiggeist aufnimmt, so habe ich doch diesen Versuch einer Wiederholung für werth gehalten, hauptsächlich aus dem Grunde, weil es die einzige Thatsache ist, welche Hr. Reichenbach zu Gunsten seiner Schlüsse angewendet hat.

Wenn man etwas Essiggeist zu einer concentrirten Auflösung von Chlorcalcium in Weingeist setzt, so scheint er sich in der That damit in allen Verhältnissen vermischen zu lassen. Der Grund davon ergibt sich aber sogleich, wenn man mit der Quantität des Essiggeistes steigt; wenn mann auf 3 Volum. der gesättigten weingeistigen Auflösung z. B. 1 Vol. Essiggeist zusetzt, so sieht man nach kurzer Zeit, dafs eine grofse Menge Chlorcalcium in krystallisirtem Zustande abgeschieden wird, und bei Vermehrung des Essiggeistes kann man alles Chlorcalcium vollständig von dem Alkohol absondern. Es geht hier ganz dasselbe vor als wenn man eine gesättigte Auflösung von Zucker in Weingeist mit Aether mischt; der Zucker wird nämlich niedergeschlagen, indem sich der Aether mit dem Weingeist verbindet.

Digitized by Google

Wenn man aber die Auflösung von Chlorcalcium in Weingeist, der man ⅓ (so viel im geringsten Falle mufs nämlich der Weingeist enthalten, wenn die Elementaranalyse die Zusammensetzung der Holzgeistes geben soll) Essiggeist zugesetzt hat, mit einigen Tropfen Wasser mischt, so sieht man Weingeist und Wasser sich mit dem Chlorcalcium verbinden und das zugesetzte Volum Essiggeist auf dieser Auflösung schwimmen; wenn man diesen abgeschiedenen Essiggeist aufs neue mit Wasser mischt und wieder mit Chlorcalcium sättigt, so kann er keinen Weingeist mehr enthalten; denselben Schlufs mufs man natürlich umgekehrt machen.

Wir haben aber in dem rohen Holzgeist ein Gemenge von sehr viel Wasser mit wenig Holzgeist. Man wird ohne weitere Voraussetzungen schliefsen können, dafs in diesem Gemenge durch Sättigung mit Chlorcalcium, mit dem flüchtigen Oele aller Essiggeist abgeschieden wird, wenn nämlich Essiggeist in dem rohen Holzgeist enthalten ist, was Herr Reichenbach nicht entfernt bewiesen hat.

Bei den meisten Verbindungen der organischen Chemie haben wir die scharfen und bestimmten Unterschiede in ihrem Verhalten nicht, wie bei anorganischen: gerade deshalb ist in diesem Theile der Chemie die Elementaranalyse das hauptsächlichste Mittel zur Untersuchung und zur Erkennung derselben. In der anorganischen Chemie ist sie der Schlufsstein der Untersuchung, in der organischen das wichtigste Reagens. Alle jene ungegründeten Behauptungen und Meinungen würden sich wie Nebel zerstreut haben, wenn Herr Reichenbach den Mesit analysirt und den richtigen Gesichtspunkt erkannt hätte, von welchem aus der Holzgeist, was seine Zusammensetzung betrifft, beurtheilt werden mufs.

Der Unbefangene würde schon aus der Farbe des Holzgeistes geschlossen haben, dafs er kein Weingeist seyn könne, dem Essiggeist beigemischt ist.

Digitized by Google

Ich kann den Nachtheil, den reellen Schaden, den dergleichen Schlüsse und Voraussetzungen der Wissenschaft bringen, durch ein Beispiel, welches vor mir liegt, beweisen: Ein junger Mann von vielen Fähigkeiten schickte mir für die Annalen eine Abhandlung zu, worin die Schlüsse des Hrn. Reichenbach zum Theil widerlegt, zum Theil berichtigt wurden. Ich begnüge mich, daraus die Hauptsache mit seinen Worten auszuziehen: »Herr Dr. Reichenbach hat unwiderleglich bewiesen, dafs das Holz eine gewisse Portion Weingeist enthält; er kann aber durchaus nicht in Frage stellen, dafs eine Portion dieses Weingeistes in Essigsäure übergeht. Bei der trocknen Destillation wirken beide auf einander und es entsteht *Essigäther;* der angenehme geistige Geruch bei beginnender Destillation ist entschieden dem Essigäther ähnlich und Herr Herrmann hat bei Destillation des Holzgeistes mit Schwefelsäure und Bleizucker zum grofsen Theil schon fertig gebildeten Essigäther erhalten. Ein Beweis, dafs dem so ist, wird durch ein experimentum crucis unwiderleglich dargethan, denn Essigäther, der kein Chlorcalcium auflöst, läfst sich in jedem Verhältnisse mit einer Auflösung von Chlorcalcium in Weingeist mischen, und der Holzgeist besitzt genau den mittleren Siedpunkt von Essigäther und Essiggeist; etwas Weingeist mufs man übrigens in dem Holzgeiste annehmen, denn reinen Essigäther und Essiggeist darin vorauszusetzen, wäre gegen alle Wahrscheinlichkeit; dieser Weingeist ist aber auch der Vermittler zwischen Wasser und dem Essigäther etc. etc.« Es würde Herrn Reichenbach sehr schwer werden, diese Behauptungen zu widerlegen.

Ich habe noch einen sehr wichtigen und entscheidenden Grund gegen die Voraussetzungen Herrn Reichenbachs, nämlich die Versuche des Herrn Dr. Herrmann zu berühren, und glaube, dafs sie aus demselben Gesichtspunkte be-

Digitized by Google

urtheilt werden müssen, wie die Mittheilungen eines meiner intimsten Freunde, welcher mir kürzlich schrieb, dafs er so glücklich gewesen sey, ein neues Metall in dem Uranpecherz zu entdecken und alle Anzeichen habe, ein Metall in zwei neue Bestandtheile zerlegen zu können. Ich liefs diese merkwürdige Entdeckung in den Annalen nicht abdrucken, so viel Interesse sie auch besafs, weil ich wufste, dafs mein Freund seine Versuche nicht einmal, sondern 6mal wiederholen würde, ehe sie zur Kenntnifs der Chemiker gelangen dürften; dies ist sehr gut gewesen: das neue Metall zeigte sich als eine Legirung von zwei bekannten, und die Idee der Zerlegung eines dritten wurde durch die Existenz einer neuen Chlorverbindung von sehr merkwürdigen Eigenschaften hervorgerufen.

So glaube ich nun auch, dafs wenn Herr Herrmann gewufst hätte, dafs Herr Reichenbach seine Versuche als ein argumentum ad hominem für eine individuelle Ansicht zu benutzen beabsichtigte, so würde er sie, was übrigens Hrn. Reichenbach eben so nahe lag, noch einmal oder zweimal wiederholt haben: wahrscheinlich hätte er alsdann gefunden, dafs seinen ersten Versuchen eine Täuschung zum Grunde lag. Selbst wenn man das Cadmium entdeckt hat, welche Entdeckung bekanntlich von Stromeyer, Kastner und Rolof getheilt wird, kann man sich irren.

Die *weitläuftige* Auseinandersetzung unserer Ansicht über die neuen Entdeckungen des Herrn Dr. Reichenbach ist zum grofsen Theil dadurch veranlafst worden, dafs wir alle so eben angeführten Gründe gegen seine Behauptungen ihm noch vor dem Abdrucke seiner beiden Abhandlungen mitgetheilt hatten. Da sie in seinen Augen das Gewicht nicht besafsen, was wir ihnen beilegten, so sehen wir uns mithin gezwungen, sie einer öffentlichen Beurtheilung zu unterwerfen.

J. L.

Digitized by Google

Analyse des ätherischen Oels des schwarzen Senfs

von

J. Dumas und J. Pelouze.

(Ausz. a. d. Ann. de Chimie et de Phys., Bd. 53.)

Das Senföl ist gewöhnlich gefärbt, kann aber durch bloſse Rectification klar nnd farblos erhalten werden. So gereinigt siedet es bei 143° C. und besitzt bei 20° ein spec. Gewicht 1,015. Sein Geruch ist stark und durchdringend.

In Alkohol und Aether ist es leicht löslich; Wasser scheidet es daraus wieder ab. In der Wärme löst es eine groſse Menge Schwefel und Phosphor auf, welche sich beide beim Erkalten krystallinisch ausscheiden. Chlor greift das Oel unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure an. Alkalien bilden, wenn man sie damit erhitzt, unter Entwicklung groſser Quantitäten Ammoniak, Schwefel- und Schwefelcyan-Verbindungen. Es bildet sich hierbei noch ein dritter Körper, welchen man aber noch nicht isolirt erhalten konnte. Salpetersäure und Königswasser greifen das Oel stark an und bilden damit eine groſse Menge Schwefelsäure.

Der im Oel enthaltene Schwefel ward durch Oxydation mittelst Salpetersäure in Schwefelsäure verwandelt und diese als schwefelsaurer Baryt bestimmt. 0,885 Oel gaben 1,300 schwefelsauren Baryt.

Der Stickstoff ward nach der, bei Gelegenheit der Analyse des Indigos beschriebenen Methode bestimmt. 0,894 Oel gaben 102,4 Cub. Cent. feuchten Stickgases bei 8° C. und 0,743 B. Std.

Der Wasserstoff u. Kohlenstoff wurden auf die gewöhnliche Weise bestimmt; man lieſs das Gas aber vorher durch eine Röhre mit Bleioxyd streichen.

0,368	Oel	gaben	0,168	Wasser
0,845	—	—	0,381	—
0,502	—	—	0,905	Kohlensäure
0,423	—	—	0,776	—
0,355	—	—	0,644	—

Auf 100 Theile berechnet geben diese Resultate:

Schwefel	20,25
Stickstoff	14,45
Faserstoff	5,02
Kohlenstoff	49,98
Sauerstoff	10,30

Die grofse Anzahl der Elemente nöthigte uns, diese Analyse mehrmals zu wiederholen, da der geringste Fehler in der Bestimmung der 4 direkt bestimmbaren Elemente auf Rechnung des Sauerstoffs gekommen wäre; allein die Uebereinstimmung in unseren Analysen läfst uns mit Sicherheit die folgende Formel als richtig ansehen:

C	32	1224,3	49,84
H	20	125,0	5,09
N	4	354,0	14,41
O	5½	250,0	10,18
S	5½	502,9	20,48
		2456,2	100,00

Wir finden in dieser Formel 5 Atome des electronegativen Elementes, 5½ Sauerstoff und 5½ Schwefel, welche, wie man weifs, sich gegenseitig Atom für Atom ersetzen können. Es sind, wie einer von uns gezeigt hat, genau 5 Atome Sauerstoff im Nelkenöl enthalten; man möchte darnach glauben, dafs hier die allgemeine Formel der schweren Oele blos durch das Eingehen von Stickstoff in das Radikal und von Schwefel in das electronegative Element modificirt worden sey.

Wir bestimmten das spec. Gew. des Dampfs nach der Methode, die einer von uns bekannt gemacht hat und fanden

Digitized by Google

dasselbe = 3,40, was mit dem nach der Analyse Berechneten, = 3,37, nahe übereinstimmt.

Das Vorherrschen der elektronegativen Elemente in diesem Oele veranlafste uns, Eigenschaften einer Säure an demselben zu suchen; da aber die oxydirten Basen es zersetzen, mufsten wir unsere Zuflucht zu Ammoniak oder Phosphorwasserstoffgas nehmen. Das letztere ist ohne Wirkung darauf, allein Ammoniak wird schnell davon absorbirt und es bildet sich ein neues in Wasser lösliches, vollkommen regelmäfsig krystallisirbares Produkt. Dieses Produkt ist jedoch kein Salz, denn weder durch Säuren noch durch Basen kann das Oel wieder daraus abgeschieden werden: es gehört eher zu der Familie der Amide. Nachdem wir uns überzeugt hatten, dafs sich bei der Einwirkung des vollkommen trocknen Ammoniakgases auf das gleichfalls trockne Oel kein zweites Produkt bilde, wandten wir zur Darstellung der Ammoniakverbindung eine einfachere Methode an:

Man bringt das Oel mit einem Ueberschufs von wässrigem Ammoniak zusammen; nach einigen Tagen ist das Oel vollständig verschwunden und es hat sich eine schöne Krystallmasse gebildet, welche man zur Reinigung wieder in Wasser löst, durch thierische Kohle entfärbt und krystallisiren läfst.

Die Krystalle sind glänzend weifs, geruchlos und bitter. Sie schmelzen bei 70°, nähern sich in Gestalt einem Prisma mit rhombischer Basis, lösen sich in kaltem, leichter in heifsem Wasser, Alkohol und Aether. Die Lösungen sind neutral und werden durch kein Reagens getrübt. Alkalien entwickeln in der Siedhitze Ammoniak daraus. Salpetersäure zerstört sie und bildet Schwefelsäure.

Wir haben die Analyse dieser Verbindung auf dieselbe Weise gemacht wie die des Oels. Wir hatten zwar schon gefunden, dafs sich das Ammoniak mit dem Oel in gleichem

Volumen verbinde, da aber die Analyse der Verbindung leichter ausführbar war als die des Oels, wollten wir sie mit Sorgfalt ausführen, um dadurch die des Oels zu controlliren.

0,760	Krystalle	gaben	0,930	schwefelsauren Baryt	
0,800	—	—	0,980	—	—
0,500	—	—	101,6	C. Cent.	feuchten Stickgases bei 10,8° u. 0,775 B.
0,162	—	—	32,0	—	feuchten Stickgases bei 11° u. 0,759 B.
0,400	—	—	0,251	Wasser u.	0,635 Kohlensäure
0,430	—	—	0,265	—	0,665 —
0,545	—	—	0,277	—	0,695 —

Alles auf 100 berechnet gibt für die Zusammensetzung der Verbindung:

	Gefunden	Formel		Berechnet
Kohlenstoff	42,75	C 32	= 1224,3	42,43
Wasserstoff	6,90	H 32	= 200,0	6,93
Stickstoff	24,62	N 8	= 708,0	24,54
Sauerstoff	8,89	O 5/2	= 250,0	8,66
Schwefel	16,84	S 5/2	= 502,9	17,44
	100,00		2885,2	100,00

Man weifs, dafs im Allgemeinen 1 At. Säure zur Sättigung von 4 Volum. Ammoniak erforderlich ist und obgleich wir hier kein wirkliches Salz haben, läfst doch alles darauf schliefsen, dafs hier dieselben Verbindungsverhältnisse vorhanden sind. Die wahre Formel des Oels wäre demnach $C^6 H^{10} N^2 S^{5}/_{4} O^{5}/_{4}$ = 4 Vol. Oeldampf; die Formel der Krystalle aber $C^{16} H^{16} N^4 S^{5}/_{4} O^{5}/_{4}$, was sich durch 4 Vol. Oeldampf und 4 Vol. Ammoniak ausdrücken läfst. Nach dieFormeln enthält das Senföl nur 5/2 At. electronegativen Elementes (Schwefel- und Sauerstoff): wenn man es mit einem Körper der unorganischen Chemie vergleichen wollte, so würde es seine Stelle neben der Phosphorsäure oder Arsenikäure erhalten.

Digitized by Google

Sobald es erwiesen ist, dafs der Indigo ein ternaires Radikal, aus Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff bestehend, enthält, so kann man sich über die Gegenwart eines ähnlichen Radikals im Senföl nicht wundern. Hinsichtlich des im Oele enthaltenen Schwefels kann man fast mit Gewifsheit behaupten, dafs er hier eine gleiche Anzahl Atome Sauerstoff vertritt.

Ueber die salzigen Bestandtheile der Beeren des Gerbersumachs

von

Dr. J. B. Trommsdorff.

Der Gerbersumach (Rhus coriaria Linn.) ist ein allgemein bekannter Strauch, der sehr häufig als Zierde in Anlagen vorkommt, mit dem schlechtesten Boden vorlieb nimmt und stark wuchert. Die jüngeren Zweige und Blätter desselben werden gemahlen und kommen in dem Handel unter dem Namen *Smack* vor, als ein sehr brauchbares Gerbematerial.

Die rothen Beeren oder Früchte dieses Strauchs zeichnen sich durch einen ziemlich sauren etwas zusammenziehenden Geschmack aus. Als ich vor etwa 46 Jahren diese Beeren einer Untersuchung unterwarf, erhielt ich daraus ein saures Pflanzensalz, das ich irriger Weise für Weinstein hielt. Ich kann jetzt diesen Irrthum berichtigen, da ich dieses Jahr eine neue Untersuchung desselben vorgenommen habe, und zwar mit einer beträchtlicheren Quantität der Beeren.

Die Säure dieser Beere ist nämlich Aepfelsäure, vorzüglich mit Kalk zum sauren Salze verbunden, dann findet man auch einen sehr geringen Theil dieser Säure als äpfelsaures Kali darin. Vorzüglich sauer schmecken die Haare der Beeren.

Digitized by Google

Unter den salzigen Theilen findet sich auch eine Spur Chlorcalcium und schwefels. Kali (vielleicht zufällig), ferner enthalten sie viel Gerbestoff und einen rothen Farbestoff u. s. w.

Man kann sich dieser Beeren mit Vortheil zur Darstellung einer reinen Aepfelsäure bedienen, die sich daraus ohne grofse Schwierigkeit darstellen läfst. Man übergiefst die von Stielen befreieten Beeren in einem steinzeugnen Topfe mit kochendem Wasser, läfst sie damit eine Viertelstunde in Berührung und bringt dann Alles auf einen leinenen Spitzbeutel, worauf eine sehr sauer schmeckende roth gefärbte Flüssigkeit abläuft. Die zurückbleibenden Beeren übergiefst man noch 3—4 Mal mit siedendem Wasser und wirft sie dann weg.

Sämmtliche Flüssigkeiten werden in einer Porcellanschale gelinde verdunstet, wobei sich etwas Extraktabsatz scheidet, wieder filtrirt und abermals verdunstet. Jetzt krystallisirt eine ziemliche Quantität eines sauer schmeckenden Salzes heraus, das nach dem Abspülen mit Wasser eine weifsgraue Farbe besitzt und sehr sauer schmeckt. Man fährt mit dem Verdunsten so lange fort, als man noch Krystalle erhält. Die spätern Anschüsse sind natürlich weit gefärbter als der erste und enthalten auch eine geringe Menge äpfelsaures Kali, wiewohl der gröfsere Theil derselben, so wie der erste Anschufs aus saurem äpfelsaurem Kalk besteht.

Endlich bleibt eine dickliche, noch sehr sauer, zugleich aber auch zusammenziehend schmeckende Flüssigkeit zurück, aus der man keine Krystalle mehr erhält. Die weitere Behandlung derselben werde ich weiter unten angeben.

Um nun die erhaltenen Krystalle zu reinigen, kann man sie zerreiben, mit gereinigter Thierkohle versetzen und kochend auflösen; dadurch aber erleidet man einen Verlust. Die Kohle ist ganz entbehrlich, indem durch wiederholtes Auflösen und Umkrystallisiren ganz reiner saurer äpfelsaurer Kalk in farblosen Krystallen erhalten werden kann.

Die Aepfelsäure erhält man nun aus diesem Salze rein, wenn man es in Wasser löset, durch kohlensaures Kali den Kalk fällt und nun durch eine Auflösung von essigsaurem Blei zersetzt. Man erhält das äpfelsaure Blei als einen Niederschlag, der getrocknet einen Glanz besitzt und blendend weifs ist. Geschieht die Fällung heifs, so nimmt der Niederschlag beim Abkühlen die Gestalt von glänzenden Schüppchen an. Nachdem man den Niederschlag auf einer Leinewand gesammelt, von der Flüssigkeit durch Ablaufen und Ausdrücken befreit und durch einiges Auswaschen mit kaltem Wasser gereinigt hat, verbreitet man ihn im Wasser und zersetzt solchen durch hineinströmendes hydrothionsaur. Gas, sondert das Schwefelblei ab, und läfst die farblose saure Flüssigkeit verdunsten; sie liefert die reine Säure in warzenförmigen aus nadelförmig zusammengehäuften Krystallen, die an der Luft zerflieſsen.

Obgleich die erhaltene Säure keiner Elementaranalyse unterworfen wurde, ergab sie sich doch unbezweifelt als reine Aepfelsäure zu erkennen.

1. Ihr Geschmack war rein sauer, dem Geschmack der reinen Aepfelsäure gleich.

2. Im Platintiegel verbrannte sie vollständig.

3. Die Auflösung derselben im Wasser trübte die Barytsalze nicht, und wurde weder von Schwefelsäure, noch von Oxalsäure getrübt.

4. Mit Ammoniak neutralisirt und mit salpetersaurer Silberauflösung versetzt; entstand ein weifser körniger Niederschlag, der nach dem Auswaschen und Trocknen im Porcellantiegel bei dem Erhitzen sich bald zersetzte und ganz weifses metallisches Silber zurückliefs, das als eine dünne Schicht den Tiegel überzog und fest safs. Das äpfelsaure Silber löste sich im kochenden Wasser auf, gab aber keine Krystalle, sondern die Auflösung schwärzte sich beim Verdunsten und

gab metallisches Silber. Liebig machte zuerst darauf aufmerksam, und es verdient diese Erscheinung besonders beachtet zu werden, da sie ein gutes Unterscheidungszeichen der Aepfelsäure von der Citronensäure ist.

5. Kohlensaure Talkerde löste sich sehr leicht in der erwärmten wässrigen Lösung der Säure auf und gab bei dem gelinden Verdunsten durchsichtige Krystalle, die nach dem Trocknen an der Luft undurchsichtig wurden.

6. Zinkoxyd ward von der Säure leicht und reichlich aufgelöst; die Auflösung gab beim Verdunsten Krystalle, die von dem äpfelsauren Zink nicht verschieden waren. Sie wurden in der Wärme undurchsichtig, ohne zu zerfallen.

7. Wurde die Säure mit Ammoniak neutralisirt, dann noch ein Zusatz von Säure zugegeben und die Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung überlassen, so krystallisirten durchsichtige, vierseit. Säulen, die im Alkohol völlig unlöslich waren.

8. Wenn die Säure wieder mit Kalk neutralisirt, dann ein starker Zusatz freier Säure zugegeben wurde, so krystallisirte die Flüssigkeit bei dem Abkühlen in durchsichtigen, gedrückten, sechsseitigen Säulen, die mit zwei Flächen zugeschärft waren, sehr sauer schmeckten und sich bei der mittleren Temp. in 50 Th. Wasser lösten, in kochendem Wasser leichter löslich waren und daraus beim Abkühlen anschossen.

9. Wurde die Säure mit Kali gesättigt, so lieferte sie ein nicht krystallisirbares sehr auflösliches Salz.

Aus diesen Erscheinungen ergibt sich die Identität der Säure mit der Aepfelsäure.

Ich habe vorhin erwähnt, dafs wenn sich kein saurer äpfelsaurer Kalk mehr ausscheidet, eine dicke saure Flüssigkeit zurückbleibt. Wenn man diese mit etwas heifsem Wasser verdünnt, und mit einer Schicht Alkohol übergossen eine Zeitlang ruhig stehen läfst, so setzt sich noch etwas von dem sauren Pflanzensalze ab, jedoch in einem sehr unreinen Zu-

Digitized by Google

stande; die Flüssigkeit bleibt aber noch immer sehr sauer schmeckend, weshalb zu vermuthen, dafs in derselben noch eine ziemliche Quantität Aepfelsäure vorhanden. Ich versuchte, diese auf folgende Art zu scheiden. Es wurde nämlich die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und mit essigsaurer Bleiauflösung gefällt, wodurch ein reichlicher Niederschlag erfolgte. Die davon abgesonderte Flüssigkeit war gelb gefärbt und wurde weggegossen, der Niederschlag aber, der eine graue Farbe besafs, mit kaltem Wasser sorgfältig ausgewaschen und getrocknet.

Hierauf ward derselbe fein zerrieben und mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, und allmälig in kleinen Antheilen Schwefelbaryum zugesetzt. Ich hoffte auf diese Art hier die Aepfelsäure eben so rein zu erhalten wie sie Liebig aus dem Vogelbeersafte darstellte, allein es gelang nicht. Ich setzte Schwefelbaryum so lange hinzu, bis eine Probe der filtrirten Flüssigkeit durch Schwefelsäure gefällt ward, allein die Flüssigkeit, die anfangs rothbraun gefärbt war, blieb dunkelbraun. Nachdem sie filtrirt worden, röthete sie zwar noch das Lakmuspapier, schmeckte aber äufserst zusammenziehend und bestand gröfstentheils aus Gerbestoff und einem färbenden Extraktivstoff.

Besser gelang die Bearbeitung dieser Flüssigkeit auf folgende Art: sie wurde, als sich nichts mehr durch Krystallisation daraus abscheiden liefs, mit Wasser verdünnt und mit einer heifsen Auflösung von thierischem Leim versetzt. Es schied sich eine bedeutende Menge Gerbestoffleim als eine zähe, in warmem Zustande elastische Masse ab. Indessen blieb ein Theil des Niederschlags in der Flüssigkeit schwebend und wollte sich durchaus nicht absetzen, auch ging die Flüssigkeit trübe durch ein Filter; sie wurde deshalb mit etwas Eiweifs zusammengerührt und rasch bis zum Sieden erhitzt, worauf sie sich klärte, und jetzt durch ein wollenes

Digitized by Google

Tuch geseihet völlig klar durchlief. Sie hatte jetzt allen zusammenziehenden Geschmack verloren, reagirte nicht mehr auf Eisensalze und eben so wenig auf Hausenblasenlösung, war zwar gelb gefärbt, schmeckte aber rein sauer. Durch gelindes Verdunsten, und nachherigen Zusatz von Alkohol gab sie noch eine beträchtliche Menge sauren äpfelsauren Kalk in gefärbten Kryställen aus; durch wiederholtes Lösen im Wasser und Umkrystallisiren wurde derselbe aber in völlig weifsen durchsichtigen Krystallen erhalten.

Da der Gerbersumach sehr gemein ist und eine grofse Menge Früchte trägt, so verdient derselbe zur Gewinnung der reinen Aepfelsäure benutzt zu werden, da sich dieselbe aus den Sumachbeeren fast noch leichter als aus den Vogelbeeren darstellen läfst, wiewohl Liebigs Verfahren sie aus letzteren rein zu gewinnen, ebenfalls sehr zweckmäfsig ist.

Ueber das Baregin

von

Longchamp.

(Auszug a. d. Journal de Chim. médic., IX. 600.)

Mit dem Namen *Baregin* bezeichnete Longchamp eine Materie, die er zuerst in den Wässern von Barèges fand und die Anglade sehr uneigentlich *Glairin* nannte.

Das *Baregin* war seit allen Zeiten in den schwefelhaltigen Thermen bekannt, unter dem Namen *fettiger Materie der Mineralwässer.* Chaptal und mehre andere Chemiker zeigten, dafs diese Substanz Azot enthalte, weshalb sie bald mit dem Namen *thierische Materie,* bald mit dem: *thierisch vegetabilische Materie der Mineralwässer* bezeichnet wurde.

In seinem reinsten Zustande hat das Baregin das Ansehn

Digitized by Google

des von Kalbsfüfsen bereiteten Gelées; es ist völlig farblos und geruchlos, und leidet an der Luft keine Veränderung. Es enthält 0,98 Wasser und 0,02 fester Materie, erfordert über 100,000 Wasser zur Auflösung: in Salpeter-, Salz-, und Essigsäure löst es sich sehr wenig; auch in kaustischen Alkalien löst es sich nur wenig auf. Der trocknen Destillation unterworfen gibt es Oel, kohlensaures Ammoniak und einen reichlichen schwer einzuäschernden kohligen Rückstand.

Das Baregin ist in den Mineralwässern stets im Zustande der Auflösung enthalten und scheidet sich durch Verdunsten daraus ab. Man findet es daher auch nie im Wasser suspendirt, wohl aber an den Wänden der Reservoirs, doch nur an den Stellen, die zu Zeiten vom Wasser bedeckt und zu Zeiten davon entblöst sind, nie an den stets mit Wasser bedeckten Stellen. Es bildet bisweilen eine 2 — 3 Zoll dicke Lage, wie z. B. im Reservoir der grande douche de Barèges.

Das Baregin ist oft gefärbt vom Hellgrauen bis zum Dunkelgrauen und selbst schwarz. Diese Färbung ist nach Longchamp nicht zufällig, rührt z. B. nicht von den Wänden her, auf welchen das Baregin sich abgelagert hat, sondern wird durch eine elementare noch nicht genug studirte Reaction bewirkt.

Beim Ausfliefsen eines Thermalwassers an der Luft erscheint das Baregin nicht mehr als ein Gelée, sondern als lange weifse, im Wasser schwimmende Filamente. Wenn ferner das Mineralwasser mit gewöhnlichem Wasser sich mischt, so färben sich die Filamente grün; das grün gefärbte Baregin erhält diese Farbe durch den Sauerstoff der im Wasser enthaltenen Luft. Aus diesem Grunde hält Longchamp die thier. vegetabil. Materie, welche man in dem Wasser von Vichy und jedem andern Thermalwasser findet, für verändertes Baregin, und glaubt, dafs sie in allen Thermalwässern, auch von der verschiedensten Natur vorkomme.

Digitized by Google

Zwei Unzen Baregin im Gallertzustande, die seit 5—6 Monaten in einem nicht verschlossenen Glase aufbewahrt waren, unter zuweiligem Zusatz von Wasser, um sie auf derselben Hydratstufe zu erhalten, war auf ihrer mit der Luft in Berührung sich findenden Oberfläche durchaus nicht verändert, im Gegentheil war das Baregin vom Boden aus nach und nach gefärbt und bis zu 9 — 10 Linien unterhalb der Oberfläche völlig schwarz. Die obere Lage war aber niemals gefärbt. Als die schwarze Färbung ihr Maximum erreicht hatte, verschwand sie allmälig und die Materie wurde wieder farblos wie zuvor. Das Baregin, als Gallerte oder in Wasser verbreitet, erleidet also an der Luft keine Veränderung, selbst nicht in mehren Monaten. Hierzu aber mufs es von allem Mineralwasser sorgfältig befreit seyn, denn dieses bestimmt seine Fäulnifs. Alle schwefelhaltigen Thermalwässer wenn sie lange Zeit, selbst in verschlossenen Flaschen aufbewahrt werden, erhalten deshalb einen unangenehmen Geruch.

Das Baregin, welches Longchamp zu seinen Versuchen gebrauchte, war unter Alkohol aufbewahrt, und war durch häufiges Auswaschen mit Wasser von demselben befreit. In einer mäfsigen Wärme verliert das Baregin sein Wasser, ohne einen Geruch zu verbreiten; seine sehr dünnen Häutchen bilden eine Art Netz, welches in seinen Zellen das Wasser einschliefst. Getrocknet und auf glühende Kohlen gebracht, stöfst es einen Geruch nach schwefliger Säure aus, darauf den nach brennendem Horn. Bei der Destillation sublimirt davon Schwefel; es entwickelt sich gelbes penetrant riechendes und ein anderes dickes schwarzes Oel, endlich viel kohlensaures Ammoniak, und eine schwach alkalisch reagirende Kohle bleibt zurück, welche die Hälfte des Gewichts des Baregins beträgt.

Wasser nimmt nur Spuren von Baregin auf, die jedoch

hinreichen, ihm einen bestimmten Charakter zu ertheilen: nämlich beim Schlagen mit einem Glasstabe wird es schäumend, wie ein wenig Gummi haltiges Wasser.

Unter Alkohol hält sich das Baregin sehr gut. 47 Grm. Alkohol, die 8 Jahr lang über Baregin gestanden, hatten 9 Milligrm. davon aufgelöst.

Durch Kochen mit Salpetersäure gibt das Baregin eine gelbe Auflösung, die Bitter und Oxalsäure enthält.

Longchamp hält das Baregin für eine eigenthümliche Materie, die einige Analogie hat mit dem Fibrin.

Bemerkungen über eine Art organischer Materie, die sich in Schwefelquellen findet

von

Carl Daubeny,

Dr. med., Mitgl. der Königl. und der Linn. Soc., Prof. der Chemie zu Oxford.

Vorgel. vor der Linn. Soc. zu Lond. am 7. Juni 1831.

(Aus dem Engl. in *Transact. of the Linnean Soc.* XVI. (Lond. 1833) p. 587—597, übersetzt u. mitgeth. von C. T. Beilschmied in Ohlau.)

Das häufige Vorkommen dieser Substanz, welche nach Aussehen und chemischen Eigenschaften animalischen Ursprunges zu seyn schien, die medicinische Wichtigkeit, die man oft ihrer Gegenwart beilegte, und die zu ihrer Erklärung aufgebrachten Theorien vermögen es, Untersuchungen über ihre Natur ein Interesse zu verleihen.

Obgleich gegenwärtige Mittheilung nur für wenig mehr gelten mag als für Bestätigung dessen, was Saussure *) darüber in Bezug auf die heifsen Quellen von Aix in Savoyen

*) S. *Journal de Physique* für 1790 p. 410.

und Dillwyn*, über die kalten in England gesagt haben, so wird doch eine gröfsere Gewifsheit darüber, wie sie durch eine Untersuchung mehrerer Thermalwässer in Frankreich im Sommer 1820 gewonnen ward, nicht überflüssig scheinen, wenn man bedenkt, wie ungeachtet der Angaben obengenannter Forscher, rohe Begriffe und irrige Hypothesen über diese Ablagerung in Gang gekommen, die über ihre Natur und Ursprung einen Schleier des Geheimnisses warfen.

Dies veranlafste mich, der Societät eine Zeichnung vorzulegen, welche das Aussehen einer organischen Substanz, die ich letzten Sommer an der heifsen Quelle zu Greoulx in der Provence (Dept. des Basses Alpes) erlangte, unter einem Amici'schen Mikroskope gesehen, darstellt. Diese Materie fand sich überall auf dem Pflaster der Badezimmer, wo es dem Sprützen des Thermalwassers ausgesetzt war, welches man dort, behufs der topischen Bäder oder der Douche, gewöhnlich in einem steten Strome aus einer offenen Röhre herabfliefsen läfst. **)

Die in Rede stehende Substanz hat, mit bloſsen Augen betrachtet, eine grünliche Färbung und scheint aus Bündeln von Fäden zu bestehen; unter dem Mikroskope aber werden letztere zu langen cylindrischen Röhren vergröfsert, welche meistens durchsichtig und in Glieder getheilt sind, deren Länge und Durchmesser fast gleich erscheinen und mit einer dunkeln *(darkish)* Flüssigkeit gefüllt sind, während die Zwischenräume *(intervening spaces)* beinahe farblos sind. Dieses Ansehen läfst sich vielleicht so erklären, dafs man eine doppelte Röhre annimmt, die äufsere durchsichtig und durchaus ununterbrochen, die innere aus Gliederungen bestehend, die mit einer gefärbten Materie gefüllt und von einander geson-

*) Dillwyns *British Confervae* p. 54.

**) Die Zeichnung ist in der Bibliothek der Linnäischen Societät niedergelegt.

Digitized by Google

dert sind, übereinstimmend mit dem allgemeinen Baue der Conferven, wie Bory de St. Vincent*) und Andere ihn beschrieben haben. Diese nämlichen Fäden sind zuweilen so gegen einander gestellt, dafs sie ein sternförmiges Ansehen von gröfserer oder geringerer Regelmäfsigkeit zeigen.

In Fig. 5 der die *Arthrodiae* darstellenden Tafel im 2ten Bande des *Dictionnaire classique d'histoire naturelle* sieht man eine *Oscillatoria* abgebildet, deren Fäden grofsentheils auf dieselbe Weise angeordnet sind, und Vaucher hat in seinem Werke über *Conservae***) unter dem Namen *Oscillatoria major* eine Form abgebildet, die der unter dem Mikroskope in meinem Exemplare entdeckten cylindrischen Röhre sehr ähnlich ist. Nun ist diese besondere Oscillatorien-Art eine von denen, die Saussure in den heifsen Quellen von Aix bei Chambery gefunden, und die dort in den Kanälen und Cisternen der Bäder eine Ablagerung veranlafst, welche ungeachtet der durch diesen grofsen Naturforscher längst gegebenen Erklärung noch heutigen Tages der Gegenstand vieler Grübeleien und des Bewunderns ist.

Das Mineralwasser von Greoulx gleicht ziemlich dem von Aix, indem es ein heifses Schwefelwasser ist, von 31° Réaumur Temperatur, und nach dem vom Eigenthümer des Bades gedruckt gegebenen Berichte folgende salzige Bestandtheile in 1 Pinte***) enthält:

Kochsalz	12,25	Gran
salzsaure Magnesia	1,75	—
schwefelsauren Kalk	1,66	—
kohlensauren Kalk	3,00	—
	18,66	Gran

*) *Dict. classique d'hist. nat.* — Artikel: «*Arthrodiées.*»

**) Genf, 1803.

***) Wohl *französische* Pinte = 32¾ Unzen? nicht englische, die kaum halb so grofs. Anm. d. Uebers.

Digitized by Google

Die im Wasser von Greoulx befindliche Quantität organischer Materie wird in der erwähnten Shrift auf nicht weniger als 6,66 Gran in 1 Pinte geschätzt; aber der gröfsere Theil mufs im Wasser blofs schwebend gewesen seyn, denn eine Portion Wasser, die ich an Ort und Stelle aufnahm, gab nach dem Abdampfen zur Trockne nur schwache Spuren von Ammonium oder von irgend einer animalischen oder vegetabilischen Materie.

Eine durchaus der Materie von Greoulz ähnliche Substanz wurde in der analogen Thermalquelle zu Digne in demselben Departement gefunden. Ich traf sie wie am vorigen Orte überall da an, wo das Wasser auf den Fufsboden des Bades tröpfeln konnte.

Bei der Untersuchung unter Amici's Mikroskope zeigte sie eine faserige Struktur, wobei die Fäden so verflochten waren, dafs sie eine Art Netzwerk bildeten. Diese Fäden zeigten unter einer stärkeren Vergröfserung dasselbe Ansehen von Röhren mit Granulirungen, wie jene vom vorigen Orte.

In den heifsen Quellen, welche in den Pyrenäen so häufig sind, sammelte ich mehrere Proben dieser nämlichen organischen Materie, und bemerkte, dafs wenn die Quelle, woraus ich sie erlangt, mit Schwefelwasserstoffgas geschwängert war, ihr Ansehen sich dem der oben beschriebenen näherte.

So kommt zu Arles, im Departement der östlichen Pyrenäen, südlich von Perpignan, eine reichliche Ablagerung organischer Materie vor, welche, unter dem Mikroskope untersucht, eine röhrige Structur zeigt, in welcher jedoch die Granulationen nicht sehr unterscheidbar sind.

Zu Barèges, einer der kräftigsten Schwefelquellen, wird eine Substanz in den Wasserröhren und Behältern gesammelt, die aus einem Haufen kleiner durchscheinender unregelmäfsiger Bläschen zu bestehen scheint, welchen gewisse dunkel

Digitized by Google

gefärbte rundliche Körper untermengt sind, die denselben Bläschen gleichend, nur durch eine ihr Inneres füllende Art von Materie dunkel gemacht erscheinen. Da indessen sich Zeichen der Zersetzung an dieser Materie darboten, als ich sie zuerst dem Mikroskope unterwerfen konnte, so hielt ich es für unnütz, eine Zeichnung von dem was sich so darstellte, zu nehmen, — und ich erwähne der Sache hier nur, um den allgemeinen Satz aufzustellen, dafs die eiweifsartig oder schleimig aussehende, *Baregine* genannte Substanz, welche man in so vielen warmen Schwefelquellen antrifft, ihren Ursprung dem Wachsthume von *Conferven* verdankt.

Diese Behauptung ist durch einen ausgezeichneten Chemiker zu Montpellier, den Professor Anglada, bestritten worden, welcher mit der Herausgabe einer vollständigen Beschreibung der warmen Schwefelwässer von Roussillon *) beschäftigt ist, worin er sich bemüht zu zeigen, dafs die Baregine als ein chemisches Erzeugnifs betrachtet werden müsse, welches in den Wässern bei ihrem Entspringen aus der Erde in Auflösung gehalten, und wenn sie mit der äufseren Luft in Berührung komme, aus ihnen abgesetzt werde.

Andere hingegen, und unter ihnen der berühmte Vauquelin, neigten sich zu der Meinung, dafs die fragliche Substanz aus den in den Felsen, wodurch das Mineralwasser seinen Durchgang fand, vorhandenen organischen Resten ausgezogen worden sey mittelst der hohen Temperatur, welche das Wasser vor dem Hervortreten besitze, so wie Gallert aus Knochen durch Wasser unter einem hohen Drucke ausgeschieden werde, — eine Annahme, die unglücklicherweise mit der geologichen Stellung vieler dieser Quellen unvereinbar ist, welche nämlich aus Granit oder andern Fels-

*) *Memoires pour servir à l'Histoire générale des Eaux miner. etc.* Zwei Bände sind bereits erschienen.

Digitized by Google

arten entspringen, die durchaus ohne alle Spuren von Organischem sind.

Die Wahrscheinlichkeit dieser chemischen Theorien zu erwägen wird noch Zeit seyn, wenn erst irgend eine Probe der fraglichen Substanz uns zugekommen seyn wird, worin in keinem Theilchen Zeichen einer organischen Structur zu erkennen seyn werden; — für *jetzt* genügt es zu bemerken, dafs, weil an allen Orten, wo ich sie gesammelt habe, wenigstens der gröfsere Theil der Masse aus einer Anhäufung von *Conservae* oder *Oscillatoriae* gebildet erschien, wir nicht Anstand nehmen dürfen, das Ganze dem raschen Wachsthume dieser organischen Wesen zuzuschreiben, wobei die Temperatur und Beschaffenheit der genannten heifsen Quellen mitwirkend seyn mögen.

Ich bin glücklicherweise im Stande, diesen Schlufs mit der Autorität des Professor De Candolle zu bekräftigen, welcher mich versichert hat, dafs er früher die schleimige Materie, welche von den Wässern zu Valdieri in Piemont — einer Schwefelwasserstoffgas enthaltenden Thermalquelle — abgesetzt wird, untersucht und sich vollkommen überzeugt hat, dafs das Ganze von Körpern, die einst Organisation besessen, abzuleiten ist, indem er die mannichfachen Zustände der Zersetzung und der Veränderungen, welche die verschiedenen Theile derselben Ablagerung darbieten, und zwar von einer völlig der einer *Conferva* ähnlichen Structur an bis zur gallertartigen Masse, worin keine Unterscheidung von Theilen mehr sichtlich ist, prüfend verfolgt hat.

Es ist in der That von Anglada, Gimbernat und von Anderen, welche dieses Phänomen bemerkt haben, erwähnt worden, dafs ein Theil der in Rede stehenden Substanz in diesen Wässern chemisch aufgelöset ist; und obgleich ich diese Angabe nicht als eine allgemeine Wahrheit bestätigen kann, so habe ich doch selbst gefunden, dafs die hei-

Digitized by Google

ſser Wässer von Aix in Savoyen und die von Chaudes-aigues im Departement Cautal in Frankreich, selbst wenn sie sorgfältig filtrirt und vollkommen durchsichtig sind, Spuren einer Substanz dieser Art zu zeigen beginnen, sobald sie (durch Abdampfen) concentrirt werden.

Dieses beweiset aber nur, dafs die aus solchen Quellen herrührende schleimige Materie in Wasser löslich ist *) und dafs das Wachsen dieser Körper nicht nur in den Behältern, die das Wasser aufnehmen, nachdem es aus der Erde zu Tage gekommen. sondern auch in den unterirdischen Kanälen, durch welche es bis zu Erreichung der Oberfläche seinen Weg nimmt, stattfindet: — eine Ansicht, die man ohne Schwierigkeit annehmen und sobald man sich an das üppige Wachsen vieler zu den untern Klassen der Thiere und Pflanzen gehörigen Species an gleichfalls von Licht und äufserer Luft abgeschnittenen Stellen erinnert. — Auch wenn man die Substanz, welche Gimbernat *Zoogen* nennt, in ihren Merkmalen mit diesem Erzeugnisse der pyrenäischen Wässer übereinstimmt, (und ich vermuthe, dafs dieses der Fall ist, weil er auch Aix in Savoyen unter den Oertern aufführt, wo er sie gefunden) dürfen wir nicht verlegen seyn um die Erklärung des Umstandes, den er anführt, dafs er sie nämlich in den Thermalwässern von Ischia, oder selbst in jenen nur temporären Quellen gefunden hat, welche durch die Verdichtung des vom Vesuv entwickelten Dampfes erzeugt worden. **)

Ich habe selbst das Wasser gesammelt, welches aus den Oeffnungen *(spiracles)* einiger Vulkane, wie am Aetna, auf

*) Während des Processes der Abdampfung scheint sie eine chemische Veränderung zu erleiden: denn sie ist nicht ferner lösbar in Wasser, wenn sie einmal davon getrennt ist.

**) *Bibliothèque universelle*, Tom. XI p. 410. — Er vermeint, dafs die thierische Materie mit dem Dampfe in Dunstgestalt mit in die Höhe geführt werde.

Digitized by Google

der Insel Volcano und in der Solfatara von Puzzuoli hervorkommt und habe bemerkt, dafs es in der Regel vollkommen rein war, abgesehen von einer leichten Anschwängerung mit entweder Schwefelwasserstoff, oder schwefliger Säure oder Salzsäure, und dafs es gänzlich frei von irgend einem Bestandtheile war, welchem ein thierischer oder vegetabilischer Ursprung zugeschrieben werden könnte.

Von der *Zoogen*-Ablagerung an solchen Orten mufs oder kann man daher ohne Schwierigkeit vermuthen, dafs sie durch die rasche Erzeugung gewisser *Oscillatoriae* oder anderer mit ihnen vereinigter lebenden Körper, unter der eignen Begünstigung der Temper. und chemischen Beschaffenheit des Wassers von solchem Ursprunge entstanden ist.

Um die Unmöglichkeit davon, dafs die organische Materie nur, nach Professor Anglada's Ansicht, aus einem Zustande chemischer Auflösung frei geworden sey, darzuthun, mufs ich anführen, dafs sie zu Arles in Roussillon (in den schon genannten Thermen) in grofsem Ueberflusse in Flokken dem Felsen anhängend vorkommt, mit welchem die heifse Quelle bei ihrem ersten Entspringen aus der Erde in Berührung kommt: nun ist dieser Fels hoch unter solchem Winkel übergeneigt, dafs ein auf dem Wasser abgesetzter Stoff unmöglich seiner Oberfläche anhängen könnte, sondern unvermeidlich in den Behälter darunter, welcher den Erguſs der Quelle aufnimmt, hinabgespült werden müfste, wo im Gegentheile verhältnifsmäfsig wenig von der Materie zu finden ist.

Andererseits ist es nicht schwieriger, das Wachsen organischer Körper an solchem Standorte, wo es durch die natürliche Temperatur und chemische Beschaffenheit des darüber hin fliefsenden Wassers begünstigt wird, zu erklären, als die Erzeugung der *Algen* an der schroffen Wand einer Klippe, die den Wogen der See ausgesetzt ist, zu begreifen.

Digitized by Google

Es mag zweckmäfsig seyn zu untersuchen, in welchem Grade dieses Erzeugnifs warmer Schwefelquellen demjenigen ähnlich ist, welches Herr Dillwyn unter dem Namen *Conferva nivea* *), als den kalten Schwefelwässern mehrerer Theile von England u. Wales eigen, beschrieben hat. Letzteres Produkt ward zuerst durch Dr. Willan **) im Schwefelwasser von Croft in Yorkshire entdeckt, wo man eine weifse, haarförmige, schleimige Materie Pflanzenstengeln, Gräsern u. s. w. anhangen sieht, welche man irrig für Schwefel hielt, bis Dr. Willan bewies, dafs sie vegetabilischer Natur sey, entsprechend der *Byssus* des Linnäus.***) Er erwähnt als eines merkwürdigen Umstandes, dafs diese *Byssus* unterhalb der Quelle nicht weiter gefunden werde, als wo das Wasser noch seinen merklichen Schwefelgehalt habe, als sey Schwefelleberluft nothwendig zu seiner Erzeugung und Ernährung. Sie kommt auch zu Dimsdale in derselben Grafschaft, zu Middleton-One-Row bei Darlington und zu Clanwrtyd in Wales vor, — alles Quellen von gleicher Art. Sie wächst, sagt Herr Dillwyn, an Wurzeln und andern Substanzen, welche sie mit weifsen Fäden von zwei oder drei Linien Länge bedeckt, die so äufserst zart sind, dafs ihre Dicke unter der stärksten Vergröfserung eines Mikroskopes kaum der eines Pferdehaares gleich kam. Einige von den Fäden sind einfach, die meisten aber sind sonderbar gegen ihre Mitte mit einem quirlförmigen Haufen sehr einfacher Zweige, proliferirenden Schöfslingen gleichend, besetzt. Unter starker Vergröfserung sind Scheidewände deutlich zu erkennen; sie theilen die Fäden in Glieder, deren Länge und Dicke sich beinahe gleich sind.

*) C. filis ramosis, tenuissimis, rigidiusculis, niveis; ramis in verticillo confertis, articulis diametrum longitudine superantibus. — Dillwyns *Confervae* p. 54.

**) Willan *On Sulphureous Waters* p. 10.

***) Ich fand sie selbst diesen Herbst in grofser Menge an der alten Quelle zu Croft wachsend.

Digitized by Google

Herr Dillwyn fügt in einer Privat-Mittheilung, die ich ihm zu danken habe, hinzu, dafs er seitdem die *Conferva nivea* in Menge in den heifsen Quellen um Aachen, besonders in Frankenburg gefunden hat.

Ich überlasse es den vielen besseren Kennern solcher Gegenstände, zu erklären, ob der in meiner Zeichnung nach seiner Erscheinung unter dem Mikroskope getreulich abgebildete Körper den Charakteren von Dillwyn's *Conferva nivea* nahe genug kommt, um als dieselbe oder eine verwandte Species zu gelten. Hierbei darf der Mangel an Aehnlichkeit in der Färbung nicht als ein Einwurf gelten; denn die Probe, die ich von Diger erhielt, welche sich unter dem Mikroskope als die nämliche *Oscillatoria* erwies, wovon die Rede gewesen, war völlig weifs, und Hr. Longchamp belehrt uns in seiner Schrift über die Wässer von Vichy, dafs das, was er zu Barèges sammelte, ursprünglich weifs war, aber grün ward, wenn es einige Tage aufbewahrt wurde *), so dafs man die Abwechselung in der Farbe nicht als eine Verschiedenheit der Species begründend betrachten darf. Auch wird man den Unterschied der Temperatur zwischen den Schwefelwässern von Harrowgate und von Greoulx nicht für unvereinbar mit der Annahme, dafs dieselbe Conferve in beiden wachse, halten, wenn man sich errinnert, dafs sie auch von Herrn Dillwyn selbst in den Thermen von Aachen gefunden worden ist. **)

---

*) Dieser Wechsel fand auch an der *Conferva nivea* sehr schnell statt, welche ich letzten Herbst zu Croft in Yorkshire sammelte.

**) Dr. Hooker fand nahe am Rande der Gayser auf Island und innerhalb weniger Zoll vom siedenden Wasser die *Conferva limosa* Dillw., eine neue Art *Oscillatoria* u. die schönsten Exemplare von *Jungermannia angulosa*, die er je sah. Auch wurde im Wasser von einem sehr hohen Wärmegrade, sowohl in Menge als auch üppig wachsend, die *Conferva flavescens* Roth, und eine neue Art, die der *C. rivularis* nahe steht, gefunden.

Digitized by Google

Auf jeden Fall müssen wir es als einen merkwürdigen Umstand ansehen, dafs Quellen von irgend einer Temperatur, welche Schwefelwasserstoff — ein den meisten anderen lebenden Wesen so schädliches Gas — ausstofsen, vorzüglich geeignet sind, das Wachsen gewisser Arten von *Confervae* zu befördern, während Thermalwässer, welche ohne diesen Gehalt sind — wenn ich nach denen der Pyrenäen urtheilen darf — gar keine organische Materie dieser Art abzusetzen scheinen.

Ich weifs wohl, dafs ähnlicher Erscheinungen als in heifsen Quellen anderer Arten vorkommend erwähnt worden ist; aber nach meiner eigenen Erfahrung zu schliefsen, wäre ich nicht geneigt, ihr Daseyn, so wie bei obengenannten, einer eigenthümlichen Beschaffenheit des Wassers zuzuschreiben. So bemerkte ich an den Behältern, welche das Wasser der heifsen Quelle zu Bagnères de Bigorre, im Departement der Ober-Pyrenäen, aufnehmen, einen rothen, lederartig aussehenden, die Oberfläche des Wassers bedeckenden Schaum, der seine Farbe einem in die Zwischenräume einer Art organischer Materie hineingerathenen Antheile Eisen zu verdanken schien. Man begreift leicht, wie es kommt, dafs der Eisengehalt des Wassers, wenn er nicht mehr in Auflösung erhalten wird, sich in diesem Falle an der Oberfläche und nicht am Boden des Behälters sammelt. Jeder nachfolgende Theil Wasser wird, so wie er aus dem Boden entspringt, weil er von höherer Temperatur ist als der Theil, der schon ein Weilchen dem abkühlenden Einflusse der äufseren Luft ausgesetzt gewesen, vermöge seiner deshalb geringeren specifischen Schwere zur Oberfläche steigen, wo er einen Theil der Kohlensäure entläfst, mit welchem er, als er noch unter dem Drucke war, überladen gewesen. Weil aber dieses überschüssige Gas dem im Wasser enthaltenen kohlensauren Kalke und Eisenoxyde als Auflösungsmittel gedient hatte, so

Digitized by Google

wird im Momente seiner Entwickelung ein Theil dieser beiden Bestandtheile ausgeschieden, und wenn nun zu gleicher Zeit irgend eine vegetabilische oder thierische Materie sich in der Nähe schwimmend befindet, so werden die erdigen und Eisen-Theile in seine Zwischenräume gehüllt und dadurch verhindert, auf den Boden niederzufallen.

Aehnlicherweise erkläre ich einen rothen Schaum, den ich zu Vichy *) und in einigen anderen warmen Quellen, welche Kohlensäure frei lassen, aber keinen Schwefelwasserstoff besitzen, gefunden habe, und ungeachtet der Aehnlichkeit im äufseren Ansehen, welche die von verschiedenen Localitäten entnommenen Proben diese Substanz zeigen, möchte ich zweifeln, ob sie aufser der erdigen und eisenhaltigen Materie, womit sie respectiv beladen sind, etwas Gemeinsames mit einander haben.

Diese Meinung zu unterstützen, möchte ich auf eine Zeichnung des Hrn. Heuland verweisen, welchem ich auch die der *Oscillatoria* von Greoulx zu verdanken habe: jene Zeichnung stellt vor, wie ein Theil der obengenannten zu Baguères de Bigorre gefundenen rothen lederartigen Substanz unter dem Mikroskope erscheint.

Man wird daraus ersehen, dafs das Medium, wodurch die vom Wasser ausgeschiedenen erdigen und Eisen-Theile in diesem Falle aufgenommen und zusammengehalten wurden, aus weiter nichts bestand, als aus dem Parenchym verweseter Blätter, von welchen noch einige Spaltöffnungen zu sehen waren.

Ohne aber wirklich ganz in Abrede stellen zu wollen, dafs *Conferven* in allen Arten von Thermalwässern vorkommen, bin ich geneigt zu glauben, dafs sie in Schwefelwässern besonders häufig sind; denn es ist mir bei keiner der

*) So wie auch den zu Campagne in Roussillon, nahe an der Strafse von Carcassone nach Perpignan.

Digitized by Google

zahlreichen Mineralquellen, die ich in verschiedenen Theilen Europas besucht habe, eine Anhäufung organischer Materie vor Augen und zur Kunde gekommen, welche der vollkommen vergleichbar wäre, die in einigen der schon erwähnten pyrenäischen Schwefelquellen stattfindet; und während es viele reinere Arten warmer Quellen gibt, wie die zu Buxton, welche gar keine organische Materie zu enthalten oder abzusetzen scheinen, weifs ich kaum eine Schwefelwasserstoff enthaltende, die nicht mehr oder weniger davon darböte.

Zweite Abtheilung.

Naturgeschichte und Pharmakognosie.

Ueber Nanary oder ostindische Salsaparille

von

Fried. Bassermann in Mannheim.

In London erlangte ich bei meiner jüngsten Anwesenheit ein kleines Muster einer Wurzel, welche man daselbst Nanary, Madar-root oder auch ostind. Salsaparill nennt. Auf meine Erkundigungen erfuhr ich, dafs manchmal ziemlich bedeutende Parthien aus Singapore ankommen und meistens nach Rufsland verschifft werden, wo man sie der gewöhnlichen Salsaparill vorziehe.

Verdient nun diese Wurzel schon deswegen die Aufmersamkeit der Pharmakognosten, so fühle ich mich zu diesen Zeilen doch besonders deswegen aufgefordert, weil im 9ten Jahrg. dieser Zeitschrift, Bd. 36 S. 145, eine ganz verschiedene Wurzel unter demselben Namen beschrieben ist. *)

*) Die dort kurz erwähnte Wurzel ist doch wohl dieselbe, aber zum Theil nicht ganz richtig beschrieben; nämlich die Wurzel

Die Nanary oder ostindische Salsaparill, welche ich hier vor mir liegen habe, besteht aus etwas hin und her gekrümmten dünnen, fast faserigen, bis 3 Linien dicken Wurzeln von rein brauner Farbe, mit unregelmäfsigen ziemlich starken Längsrunzeln und tiefen, bis auf den holzigen Kern gehenden Querrissen, welche etwas weit geöffnet und wie aufgesprungen erscheinen. Die Wurzel ist aus 3 Theilen zusammengesetzt: aus dem Oberhäutchen, dem Marke und dem holzigen Kerne.

Das Oberhäutchen ist dünn, braun, schwer vom Marke ablösbar und von süfslichem, angenehm aromatischem Geschmack und Geruch.

Das Mark ist fest, von gelbgrauem, harzigem, fast hornartigem Ansehen. Es läfst sich jedoch mit Leichtigkeit schneiden und löst sich sehr schwer vom holzigen Kerne los. Sein Geschmack ist stärker als der des Oberhäutchens, sehr angenehm und hat eine entfernte Aehnlichkeit mit dem des Sassafras. Der Geruch entspricht dem Geschmacke.

Der holzige Kern ist hell von Farbe, ziemlich dick, in der Mitte dicht, gegen seine Peripherie fein porös, beim Durchschnitte einen feinen braunen Rand zeigend und rein holzig schmeckend.

Leider ist mein Muster so klein, dafs ich nicht wohl Reactions-Versuche damit anstellen kann. — Von welcher Pflanze diese Wurzel komme, konnte ich auch nicht erfragen, nur will ich noch auf die Aehnlichkeit aufmerksam machen, welche sie in ihrer Structur mit der Wurzel von Psychotria emetica hat. Diese ist von derselben Dicke, etwas dunkler von Farbe, aber eben so nach der Länge gerunzelt, von Querrissen durchbrochen, wenn auch diese nicht so tief gehen wie bei Nanary. Ihre Verschiedenheit ist aber

---

von *Periploca indica L.*, aber keineswegs von einer Smilax, wie Thompson vermuthet. D. R.

Digitized by Google

ein festeres und dunkleres Mark und ein stärkerer, mehr holziger Kern. Auch läfst sich dieser leichter vom Marke entblöfsen und dieses schmeckt eckelerregend, während Nanary einen angenehmen Geschmack besitzt.

Die letzte Parthie Nanary wurde in London um 3 Schillinge und 6 Pence, also um ohngefähr 2 fl. 6 kr. im Grofsen verkauft. Bei einer neuen Ankunft werde ich etwas davon beziehen, damit genauere Versuche, sowohl in chemischer als auch therapeutischer Hinsicht, damit angestellt werden können.

Versuche über mehre Theile der Sophora japonica

von

Fleurot zu Dijon.

(Ausz. a. d. Journ. de Pharm., XIX. 510 u. 657.)

Nach dieser Untersuchung ist der Purgiren bewirkende Bestandtheil der Sophora eine Substanz, die Fleurot für *Cathartin* hält und die in der Rinde, dem Holze, den Blättern und den Früchten dieser Leguminose enthalten ist, zugleich mit einem riechenden Princip, einer gelben färbenden Materie, Eiweifs, Stärkmehl, Gummi, Schleimzucker, eine dem Kautschuk ähnliche Substanz, äpfelsauren Kalk und mehre Mineralsalze. Garot bemerkt dazu, dafs nach dem von Fleurot befolgten Verfahren er kein reines Produkt als Cathartin habe erhalten können und er sich darauf stütze, dafs die extraktive Materie Cathartin sey, weil sie gegen Reagentien fast wie das Cathartin der Senna sich verhalte; die Wirkung dieser Materie auf den Organismus ist auch nicht untersucht worden.

Sie soll in dem Holze, den Blättern und den Früchten

Digitized by Google

enthalten seyn, obgleich die Pulpa der Früchte nach Decandolle *herb* und *adstringirend* ist.

Wenn in China schon die Ausdünstungen des Baumes hinreichen, um die damit beschäftigten Einwohner zum Purgiren zu veranlassen, so ist es augenscheinlich, dafs seit 86 Jahren, wo dieser Baum nach Frankreich kam, er diese energischen Eigenschaften verloren hat, weil Fleurot den Ausdünstungen der verschiedenen Theile, welche er der Analyse unterwarf, ohne Nachtheil sich aussetzen konnte. Daraus kann man aber nicht schliefsen, dafs die heftigen Wirkungen welche man von der Sophora beobachtet hat, von einigen Partikeln, die Cathartin enthalten und in den Magen gelangten, herrührten, und nicht von einem flüchtigen Principe. Uebrigens dürfte es schwierig seyn vorauszubestimmen, welche die wirksamen Stoffe eines Baumes seyn können, der in Japan natürlich wächst, nach den Resultaten, die man bei der Untersuchung eines Individuums derselben Species erhalten hat, welches aus dem Samenkorn in unserem gemäfsigten Klima gezogen wurde und seit 86 Jahren darin vegetirte.

Seite 657 des Journ. de Pharmac. kömmt Fleurot auf diese Untersuchung zurück. Die von ihm Cathartin benannte Substanz habe alle chemischen und physischen Eigenschaften des von Lassaigne und Feneulle so genannten Stoffes gezeigt, und deshalb habe er ihr auch denselben Namen beigelegt, und es zudem auch mit der Natur übereinstimme, in der Sophora eine purgirend wirkende Substanz anzutreffen, die der der andern purgirend wirkenden Pflanzen derselben Familie analog sey.

Garot hat die Quelle nicht angegeben, aus welcher er die Bemerkungen über die Wirkung der Sophora in China schöpfte. Aber an Bäumen, welche in Frankreich wachsen, hat man die purgirenden Eigenschaften der Sophora erkannt, und die purgirende Eigenschaft des Holzes der Sophora ist

Digitized by Google

eine fast allgemein bekannte Thatsache, besonders bei Personen, die dasselbe zu Drechslerarbeiten gebrauchen und den Ausdünstungen des Holzes demzufolge mehr ausgesetzt sind als andere Personen. Im botanischen Garten findet sich unter einem schönen Baume von Sophora ein Brunnen, und der Gärtner ist verpflichtet, zur Zeit wenn die Blüthen und Blätter abfallen, die Oeffnung des Brunnens sorgfältig zu bedecken, weil er die Erfahrung erlangt hat, dafs das Wasser zu diesen beiden Epochen, so gesund wie es sonst ist, purgirend wirkt.

Die Sophora japonica ist keinesweges ein bei uns seltener Baum; seit langer Zeit schon ist er eine Zierde der meisten Parks und Lustgärten. Es ist wahrscheinlich, dafs er wegen seines schnellen Wachsthums und seiner Eigenschaften einst als eine Art Forstbaum wird kultivirt werden können, da er die stärksten Winter unseres Klimas so gut erträgt als unsere einheimischen Bäume.

Ueber Melia sempervirens, die Lilas der Antillen

von

Ricord - Madianna.

(Auszug aus dem Journal de Pharmacie XIX, 560.)

Mit dem Namen Melia bezeichneten Hippokrates und Theophrast die Esche. Die Lilas der Antillen gehört zur Familie der Meliaceen. Die Wurzeln und die Früchte dieses schönen in Syrien, Persien und Ostindien ursprünglichen Strauchs werden auf Guadeloupe und mehren andern Inseln für ein Gift gehalten. Wahrscheinlich kommt dieses daher, dafs man die Melia sempervirens nach einigen Botanikern nur

Digitized by

für eine Varietät der für giftig geltenden Melia Azedarach Linn. (gemeine Azedrach, indische Syringe oder Lilas) hält. Diese Furcht ist auch wohl die Ursache, dafs man diesen schönen Baum, ohnerachtet seiner Eleganz und seines schnellen Wachsthums nicht so häufig als Zierpflange angebaut findet. In Europa wird dieser Baum selten über 8 — 10 Fufs hoch, auf Guadeloupe hingegen erreicht er eine Höhe von 20 Fufs.

Die Drupa oder Frucht von Melia sempervirens gleicht einer kleinen Olive. Beim Reifen ist sie grünlichgelb; sie enthält einen fünffächrigen Kern, in jedem Kerne ein Samenkorn, und schmeckt süfslich, etwas bitter, wodurch sie unangenehm wird. Einige Aerzte glauben, dafs die Pulpe der reifen Früchte, mit etwas Fett und Olivenöl zur Salbe gemacht, ein vortreffliches Mittel gäbe gegen Krätze.

Die Versuche welche ich mit der Lilas der Antillen anstellte, zeigen, dafs dieser Baum keine giftigen Eigenschaften besitzt. Weder das aus der Rinde der Melia sempervirens fliefsende Gummi, noch die Blumen und Blätter zeigten auf Hunde, denen sie in Gaben selbst von 1 — 2 Unzen beigebracht worden waren, giftige Wirkungen. Ich selbst habe zwei drei Früchte gegessen, die schlecht schmeckten, und ein Negerknabe von 6 Jahren mehr als funfzehn Stück, ohne darnach Uebelbefinden zu verspüren. Dieses beweist, dafs die Früchte der Melia sempervirens in einem sehr warmen Klima nicht giftig sind.

Die Wurzel der Melia sempervirens hat eine röthliche Rinde, die sich leicht abtrennen läfst; das Innere ist schmutzig weifs; sie schmeckt bitter, scharf und unangenehm. Koncentrirte Dekokte, so wie die zu Brei zerriebene frische Wurzel brachten in sehr bedeutenden Dosen auf Hunde und andere Thiere keine nachtheiligen Wirkungen hervor. Ich nahm selbst zwei Efslöffel voll eines sehr koncentrirten und

Digitized by Google

unangenehm bitter schmeckenden Dekokts, ohne davon weiter inkommodirt zu werden. Die Lilas der Antillen ist also nicht giftig, so wenig in der heifsen Zone als in der gemäfsigten.

Die Analyse, welche ich mit 180 Grammen der Früchte der Melia sempervir. anstellte, ergab folgende Bestandtheile:

5 Grm. *Chlorinit* oder *Grünharz*, von aromatischem Geruch und scharfem, sehr bitterm unangenehmem Geschmack, welches Lakmus röthete.

Harz, von schwach bitterm Geschmack, beim Verbrennen einen aromatischen Geruch ausstofsend, sauer reagirend: 0,4 Grm.

Schleim: 0,3 Grm.

Eine gelbliche Substanz, die ich für *Sarcocalla* halte; sie ist in Wasser und Alkohol löslich und wird durch Tannin gefällt: 6,0 Grm.

Fettes Oel	2,5 Grm.
Gummi	10,0 »
Stärkmehl	7,0 »
Faser	46,0 »
Essigsäure	Spuren
Wasser	100,0 Grm.

Notiz über die Maulbeerbäume, welche um Paris gezogen werden.

Die verschiedenen Arten und Abarten der Maulbeerbäume, welche Hr. Noisette in seinen ausgedehnten Gärten und Baumschulen zu Paris zieht, sind folgende:

1. Morus alba, der gewöhnliche weifse Maulbeerbaum.
2. M. alba latifolia, der breitblättrige weifse M.
3. M. alba hispanica, der spanische weifse M.
4. M. alba macrophylla, der grofsblättrige weifse M.

Digitized by Google

Diese Art wird für die vortheilhafteste gehalten, da sie nicht blos viel Futter gibt, sondern auch in dem Klima von Paris am stärksten wird. Ihre Blätter stehen nämlich nur 1½ bis 2 Zoll weit von einander entfernt, sind 8 — 9 Zoll lang, eben so breit, fest und werden von den Seidenraupen gierig gefressen.

5. M. alba laevigata, der glatte weifse M. Auch diese Abart gewährt viele Vortheile. Die auf ihr und der vorhergehenden Abart gezogenen Seidenraupen lieferten eine schöne gelbe Seide von ausgezeichneter Güte.

6. M. alba heterophylla, der verschiedenblättrige weifse M., und

7. M. alba laciniata, der zerschlitztblättrige weifse M. Treiben sehr kräftig, sind aber wenig gesucht.

8. M. constantinopolitana, der konstantinopolitanische M. Er bleibt immer nur ein Strauch, ist gegen unser Klima empfindlich und eignet sich daher, obschon die Raupen seine Blätter gern fressen, nicht zum Seidenbau.

9. M. canadensis, der kanadensische M.

10. M. japonica, der japanische M. Herr N. brachte denselben vor 10 — 12 Jahren aus England und erhielt seither sehr schöne, 1 — 1½ Zoll lange, schwarze Früchte von demselben. Er hat grofse und dunkelgrüne Blätter. Gegen das Klima von Paris ist er eben so empfindlich wie der vielstänglige.

11. M. japonica ficifolia, der feigenblättrige japanische M., gedeihet besser als die vorige Art.

12. M. indica, der indische M. Ein kräfttiger Baum, erträgt das Klima von Paris sehr gut, hat grofse dunkelgrüne, glänzende etwas feste Blätter, ziemlich dicht stehende Knospen und gerade Aeste. Herr N. hat bisher nur wenig Versuche über die Fütterung der Raupen mit Blättern dieser

Abart gemacht, glaubt aber, dafs sie zu interessanten Versuchen führen dürfte.

13. M. lucida, der glänzende M. Er stammt gleichfalls aus China und man sagt, dafs sich die Seidenraupen auf ihm festsetzen, und ihre ganze Arbeit auf ihm vollenden. Der Baum sieht sehr schön aus; seine Aeste sind zarter als am japanischen Maulbeerbaume, und seine glatten glänzenden und rauschenden Blätter sind fast noch einmal so grofs als jene des gewöhnlichen weifsen Maulbeerbaums. Die Seidenraupen ziehen die Blätter dieser Art allen übrigen vor und geben dabei eine feine feste goldgelbe Seide.

14. M. multicaulis, der vielstängliche M.

15. M. nigra, der schwarze M., findet sich häufig in unsern Gärten, gibt aber eine mittelmäfsige Seide.

16. M. populifolia, der pappelblättrige oder tartarische M. Ein grofser Baum mit zarten graulichen Aesten, rundlichen flachen glänzenden, nicht sehr fleischigen, blafsgrünen Blättern von der Gröfse der Blätter der Schwarzpappel. Er treibt bei Zeiten und zieht im Herbst frühzeitig ein, so dafs er sich überhaupt für kalte Klimate eignen dürfte.

17. M. sinensis, der chinesische M. Scheint dem kanadischen sehr ähnlich; ist sehr kräftig; seine Blätter sind grofs und fühlen sich etwas rauh an. Die Seidenraupen fressen die Blätter gern; die damit gezogene Seide schien Herrn N. aber etwas grob und sehr gelb.

18. M. tinctoria, der färbende M. Die Rinde und Wurzel dieses Baumes wird bekanntlich in China und Europa zum Gelbfärben benutzt. Er hält das Klima von Paris gut aus, seine Blätter stehen weit von einander entfernt, sind beinahe rund, blafsgrün und über 5 Zoll breit. Die mit diesen Blättern gezogene Seide hat eine schöne gelbe Farbe, ist aber nicht von erster Feinheit.

19. Broussonetia papyrifera, der Papiermaulbeerbaum.

Digitized by Google

20. B. papyrifera cucullata, eine Abart der vorhergehenden Art. Die Seidenraupen fressen die Blätter beider; die gewonnene Seide ist aber nur von mittelmäfsiger Güte.

21. Macloura aurantiaca. Dieser nordamerikanische Baum verträgt das Klima von Paris gut und liefert auch ein gutes Färbemittel und vortreffliche undurchdringliche Hecken. Die Seidenraupen fressen seine glänzenden rauschenden Blätter gern und ziehen sie manchmal sogar den Maulbeerblättern vor. Sie spinnen bei dieser Nahrung eine schöne hellgelbe Seide, deren Faden ziemlich fein und gut zu seyn scheint. Die Macloura läfst sich sowohl durch Wurzelbrut als durch Stecklinge leicht vermehren. (Journ. des connaiss. VI. Oct. 1833.)

Dritte Abtheilung.

Arzneiformeln.

Syrupus Belladonnae.

Nach Apotheker Lalande zu Falaise werden 3 Unzen trockne Fäcula des zur Blüthezeit gesammelten Vegetabils mit 10 Unzen Wasser 24 Stunden lang bei 25° in Berührung gelassen. Die ausgepreſste Flüssigkeit wird bei mäfsiger Wärme zu 6 Unzen verdampft; man löst dann 10 Unzen Zucker darin auf und colirt. Dieser Syrup soll sehr gute Dienste leisten bei catharralischen Affectionen. Die Gabe bei Kindern ist ein Theelöffel voll in einem Infusum von Hb. Meliss. oder Heder. terrestr., 3 — 4 Mal des Tages. (Gazett. med. 1833 fev. 1.)

Digitized by Google

Verfälschung von Limonensyrup.

Apotheker Honobine fand in Limonensyrup des Handels einen krystallinischen Niederschlag, der aus schwefelsaurem Kalk bestand. Er schreibt dieses einer Verfälschung des Saftes zu mit schwefelsaurem Wasser; die Schwefelsäure habe sich mit dem Kalk des nicht gut raffinirten Zuckers verbunden und die Bildung des schwefelsauren Kalks auf diese Weise veranlafst. (Gazzetta ecclett. di Farm. 1833 60.)

Syrupus Guajaci.

Pulv. guajaci	2 Drachm.
Spirit. vin. rectificat. .	½ Unze.
Aquae fervent.	4 Unzen.

Werden einen Tag lang digerirt und mit 4 Unzen Zukker zur Syrupskonsistenz eingekocht. Wird bei Gicht empfohlen. (Gazzetta ecclettica di Farmacia 1833 27.)

Bemerkung über Wermuthtinktur und Zimmtwasser

von

A. J. Lenedella.

(Auszug aus der Gazzetta ecclettica di Farmacia. Verona 1833 291.)

Bei Untersuchung einiger Präparate in meiner Officin bemerkte ich, dafs Wermuthtinktur, bereitet nach der Formel von Campana, einen Geruch nach Essigäther besafs, und durch Destillation konnte ich wirklich eine kleine Menge ätherischer Flüssigkeit davon abscheiden, die dabei einen eigenthümlichen Geruch und krautartigen Geschmack besafs und durch Destillation mit kaustischem Kali in Essigsäure und Alkohol sich zersetzen liefs.

Die Wermuthtinktur, in welcher dieser Aether sich gebildet hatte, war trübe und es hatte sich ein starker Boden-

Digitized by Google

satz darin abgelagert, obgleich sie nach ihrer Bereitung filtrirt worden war. Sie befand sich in einer Flasche, die nur zum vierten Theil damit angefüllt war. Eine andere Flasche derselben zu gleicher Zeit bereiteten und an demselben Orte verwahrten Tinctur, die aber davon ganz angefüllt war, hatte keine Veränderung erlitten. Aus dieser Beobachtung dürfte folgen, dafs man diese Tinktur in möglichst voll zu haltenden Gläsern verwahrt und wenn sich ein Bodensatz darin zeigt, dafs man sie davon abfiltrirt, damit sie keine weitere Veränderung durch denselben erleide.

Eine Flasche mit spirituösem Zimmtwasser zeigte auf der Oberfläche des Präparates Krystalle von Benzoesäure. Das nach der Pharmacop. austriaca bereitete wässrige Zimmtwasser zeigte davon keine Spur. Beide Wässer waren mit Cassia lignea zu gleicher Zeit bereitet und an demselben Orte aufbewahrt. Wurde das weinige Zimmtwasser mit wenig Kali neutralisirt und verdunstet, so gab die Auflösung des Rückstandes nach Zusatz einer Säure Benzoesäure; das mit blofsem Wasser bereitete Zimmtwasser entwickelte unter gleichen Umständen eine merkliche Menge Essigsäure.

Da die Cassia lignea keine Benzoesäure enthält, so war diese wahrscheinlich aus dem ätherischen Oele derselben in Berührung mit dem Alkohol und Wasser erzeugt.

Bittermandelwasser mittelst Pfirschenkernen

von

Giovanni Righini.

(Ausz. a. Gazzetta ecclettica di Farm. Ver. 1833 218.)

2 Pfund guter gröblich gepulverter Pfirschenkerne werden in einer Blase mit 10 Pf. Wasser u. 4 Drachmen Alkohol übergossen; nach zwölfstündiger Maceration werden 3 Pfund überdestillirt.

Syrupus florum Acaciarum.

In der Gazzetta ecclett. di Farmacia etc. Ver. 1833. 234 findet sich dazu folgende Vorschrift. Die Blumen werden von Blumenstielen und Kelch völlig gereinigt und lagenweise in ein Gefäfs geschüttet, mit reinem gepulvertem Zucker. Man läfst sie so einige Stunden stehen und übergiefst sie mit so viel heifsem Wasser, dafs der Zucker aufgelöst wird und überläfst das Ganze 24 Stdn. lang der Ruhe. Man bereitet alsdann einen Zuckersyrup von hinreichender Dichtigkeit, und wenn er kocht, wirft man die Blumen mit dem aufgelösten Zucker hinein, läfst einige Minuten aufkochen, darauf klären und bewahrt den Syrup in Flaschen auf.

Das Aroma der Flor. Acac. ist flüchtiger und weniger koncentrirt als das der Orangenblüthen. Man kann deshalb die Dosis zum Aromatisiren des Syrups nicht wohl bestimmen. Sie hängt vom Geschmack der Personen und der Stärke des Geruchs der Blumen ab.

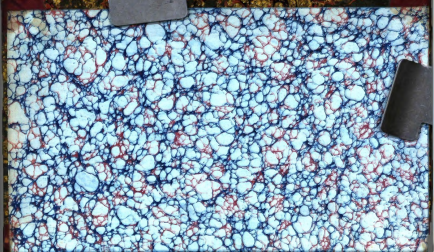
Dieser Syrup ist sehr angenehm, hat einen den Orangenblüthen ähnlichen Geschmack, er wirkt besänftigend bei Husten und Magenaffectionen und kann den Syrupus Violarum ersetzen.

Spiritus Acaciarum.

Durch Uebergiefsen der Schlehenblumen mit Branntwein gelingt es nicht, einen aromatischen Liquor zu erhalten. Man mache einen Syrup mit einer gröfsern Quantität Blumen, vermische diesen mit gutem Weingeist von 23° B. ohngefähr zu gleichen Theilen und lasse einige Monate stehen zum völligen Abklären.

Digitized by Google

Österreichische Nationalbibliothek
+Z168302209



Digitized by Google